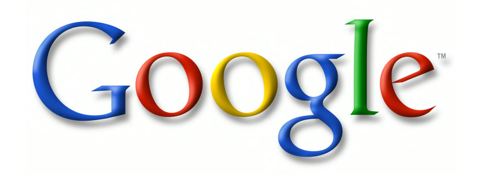
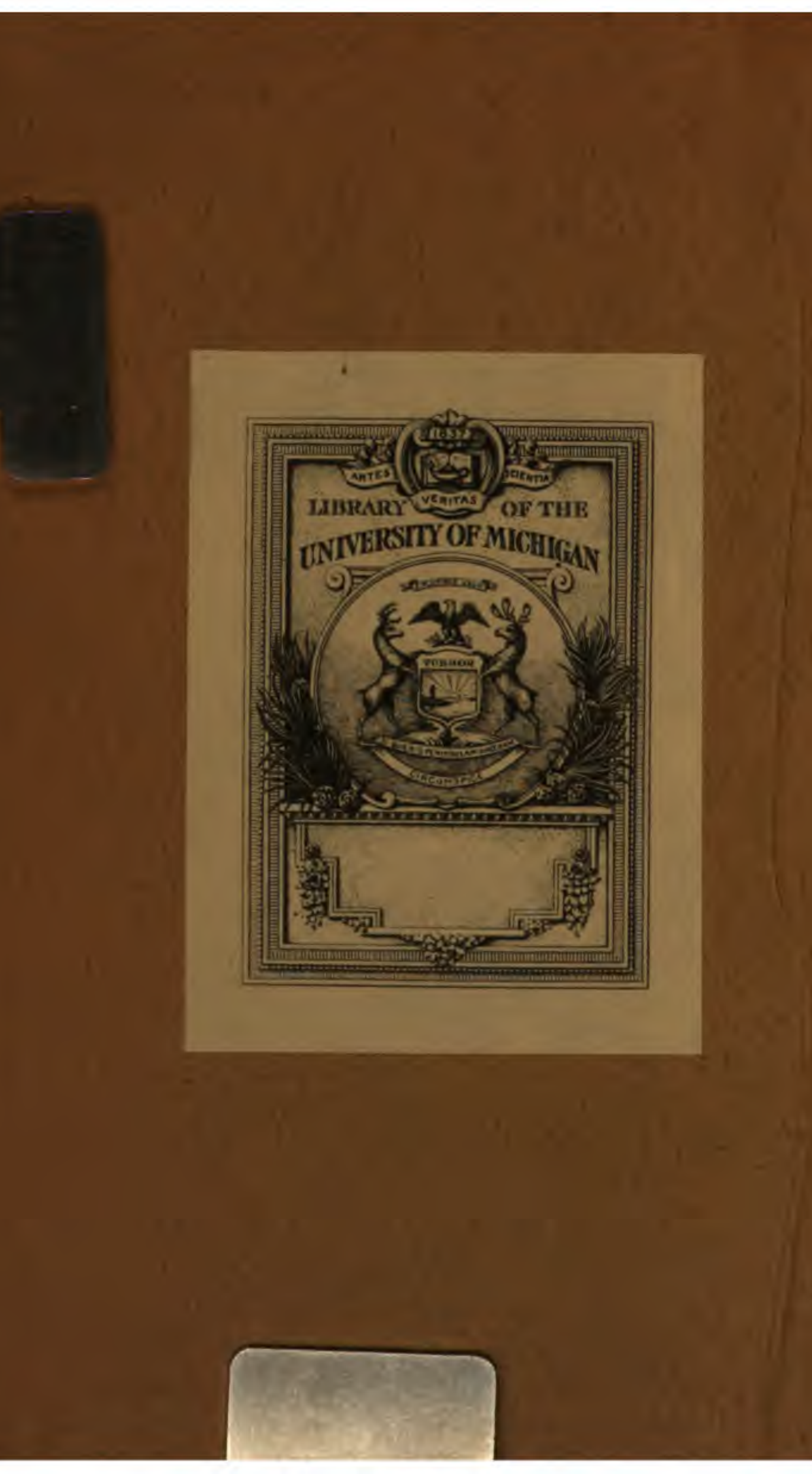
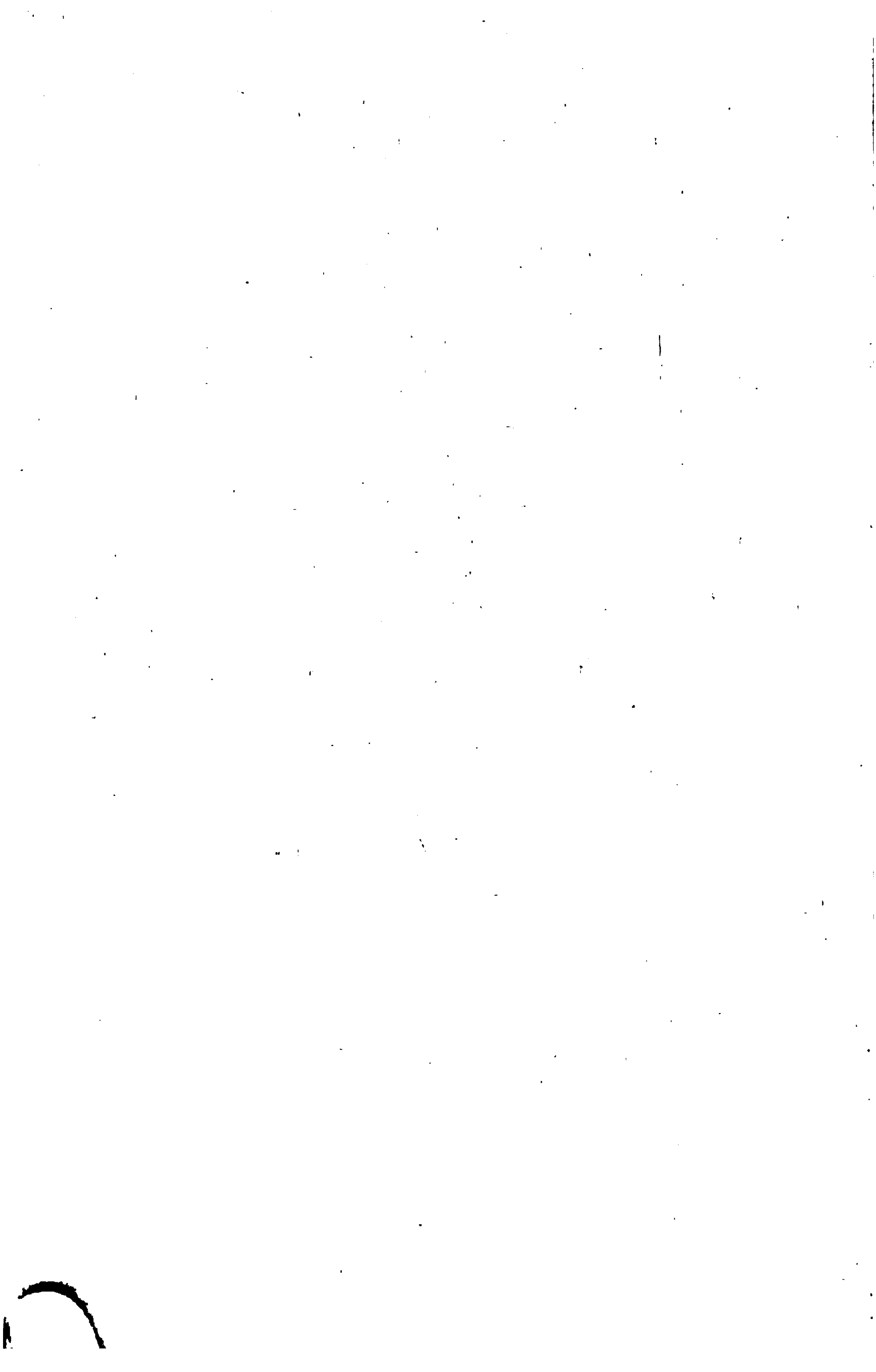
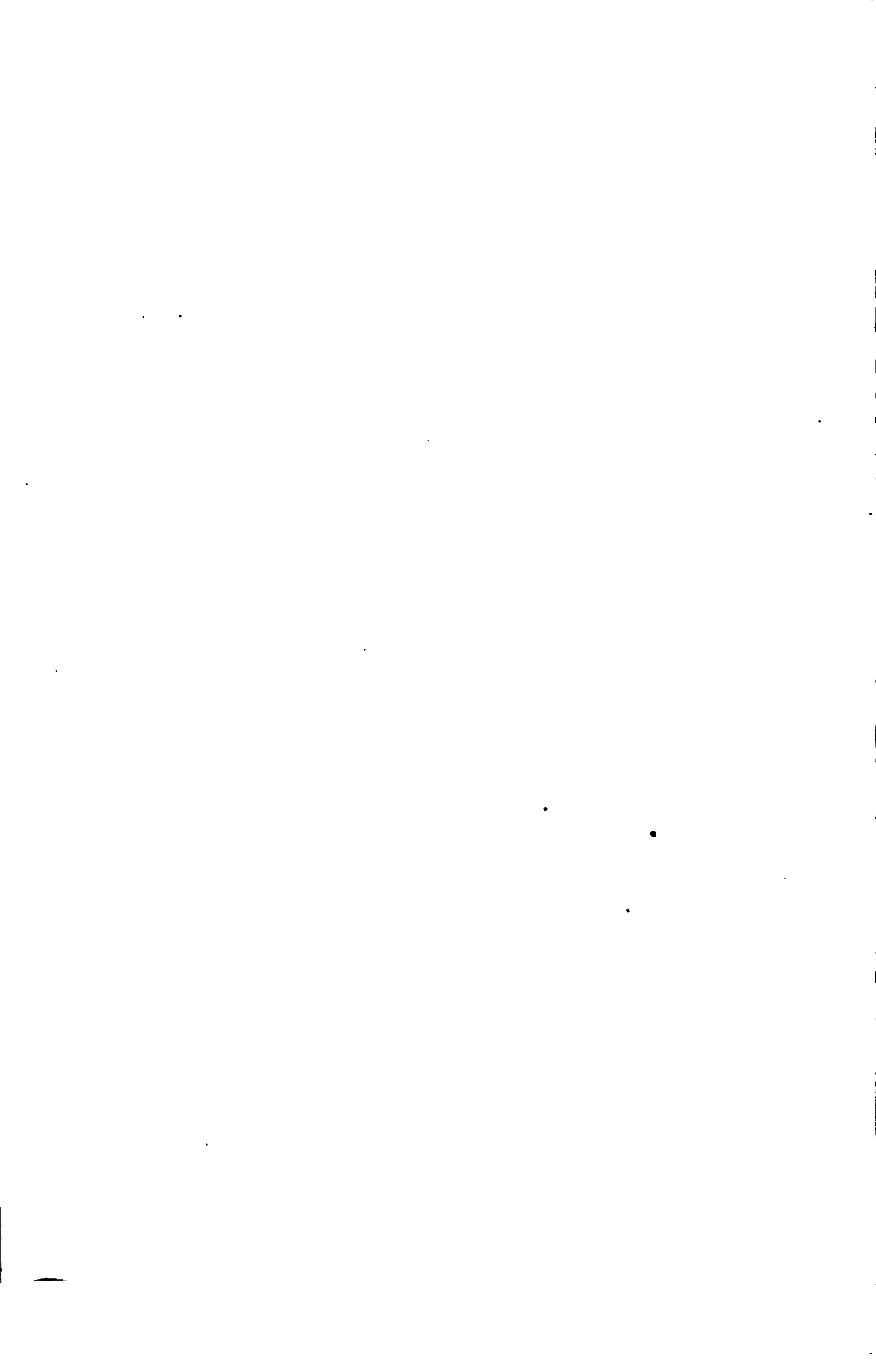
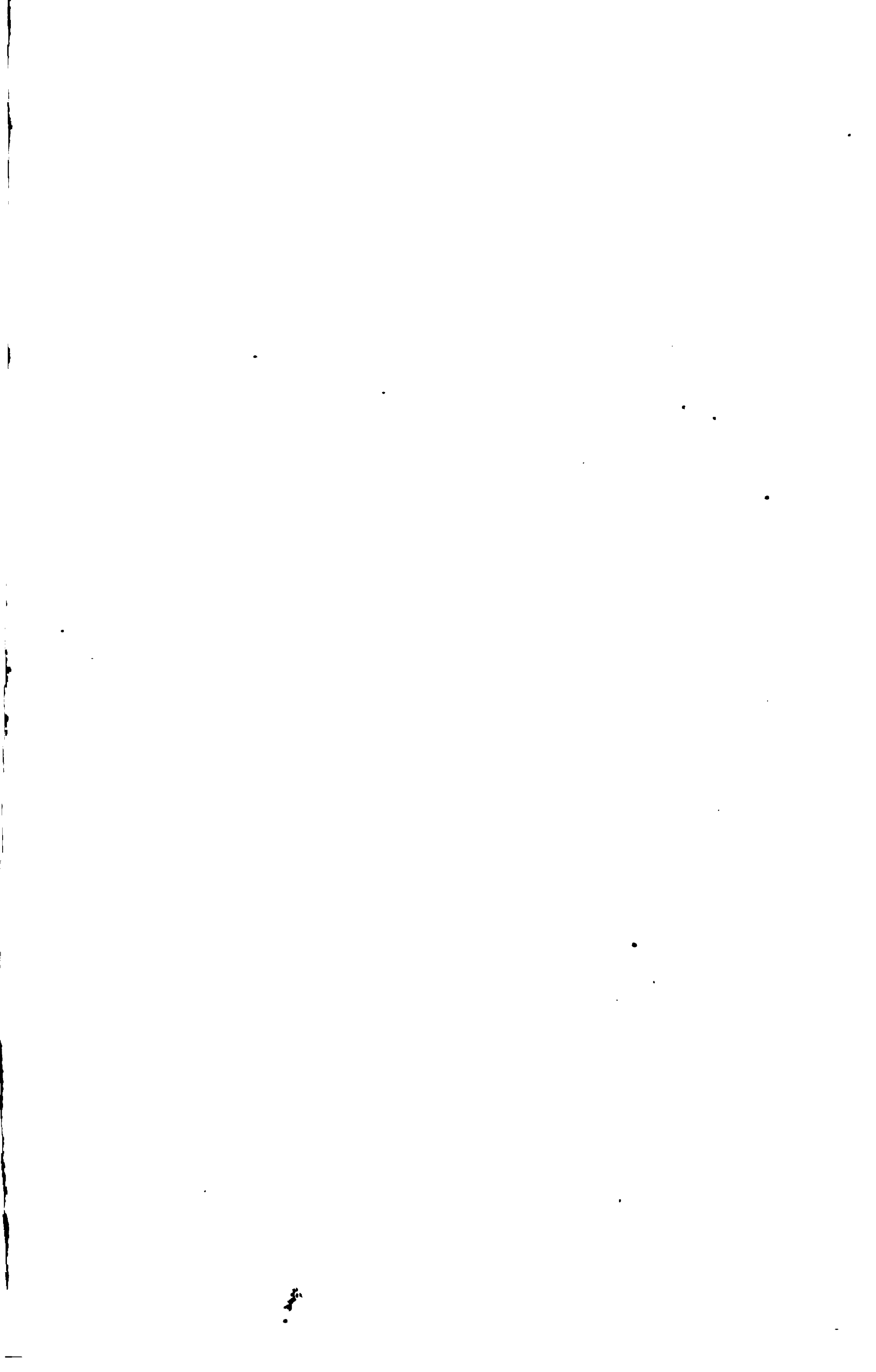



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR









Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1878.



Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1880.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

C. Hell, H. Klinger, E. Ludwig, A. Naumann,
F. Nies, H. Salkowski, G. Schultz, Zd. H. Skraup,
W. Weyl, K. Zöppritz

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1878.



Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1880.

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften ist bearbeitet worden:

die Zusammenstellung der Literatur von Prof. Naumann;

die allgemeine und physikalische Chemie von Prof. Naumann (Krystallkunde, allgemeine theoretisch-chemische und thermisch-chemische Untersuchungen) und Prof. Zöppritz (elektrisch-, magnetisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

die anorganische Chemie von Prof. Hell;

die organische Chemie von Dr. Klinger (Allgemeines, Cyanverbindungen, Nitrile, Cyanamid, Urethane, Harnstoffe, Harnsäure), Dr. Fittica (Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen, Nitroverbindungen, Amine der Fettreihe), Dr. Breuer (aromatische Amine), Dr. Schultz (Diazo- und Azoverbindungen, Alkohole der Fettreihe, aroma-

tische Alkohole, Phenole), Dr. Klinger (Aldehyde, Ketone, Campher, Chinone), Prof. Salkowski (Säuren und Säureamide), Dr. Klinger (Sulfosäuren, Organometallverbindungen, organische Phosphor- und Arsenverbindungen), Dr. Skraup (Alkaloïde, Kohlenhydrate, Glycoside), Prof. Ludwig (Eiweißkörper, Pflanzenchemie, Thierchemie), Dr. Skraup (Gährung und Fermente);

die analytische Chemie von Dr. Fittica;

die technische Chemie von Dr. Weyl;

die Mineralogie und chemische Geologie von Prof. Nies.

F. Fittica.

Aus der Reihe der Lebenden sind im Jahre 1878 folgende Chemiker ausgeschieden:

E. v. Gorup-Besanez (geb. 15. Jan. 1817, gest. 24. Nov. 1878), H. Boleslaw Pudakowski (geb. 26. Sept. 1834, gest. 26. Nov. 1878), A. Fleischer (geb. 19. Juli 1845, gest. 27. Nov. 1878), V. Regnault, A. Lamy, R. Apjohn, M. Augustin, F. A. Bohlen, H. Breitenbach, O. Heinrich, A. Isenbeck, L. Kunheim, C. A. Libosan, R. Simons, W. Umlauft, H. Vohl, R. Wagner, Malagutti, Fischer (Prag), R. Bellini, Gaultier de Claubry, G. Delafosse, A. Leymerie.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Thermochemische Untersuchungen:

Elektrisch-chemische Untersuchungen:

Magnetisch-chemische Untersuchungen:

Optisch-chemische Untersuchungen:

Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche:

Organische Chemie.

Allgemeines:

Cyanverbindungen:

Nitrile, Cyanamid und Verwandtes:

Urethane, Harnstoffe, Sulfoharnstoffe:

Harnsäure und Abkömmlinge:

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe:

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe:

Halogenverbindungen der Fettreihe:

Diazo- und Azoverbindungen (Indigo):

Alkohole der Fettreihe:

Aromatische Alkohole:

Phenole:

Aldehyde der Fettreihe:

Aromatische Aldehyde:

Ketone:

Campher und Verwandtes:

Aromatische Säuren:

Kohlenhydrate; Glycoside:

Eiweifskörper:

Pflanzenchemie:

Thierchemie:

Gährung und Fermente:

Analytische Chemie.

Allgemeines:

Erkennung und Bestimmung anorganischer Substanzen:

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen:

Technische Chemie.

Allgemeines; Metalle, Legirungen:

Metalloïde; Säuren; Oxyde; Salze:

Explosive Körper; Zündmassen:

Thonwaaren, Glas:

Agriculturchemie; Dünger; Desinfection:

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle:

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle:

Heizung und Beleuchtung:

Fette; Harze; Theerproducte:

Pflanzen- und Thierfaser; Färberei:

Mineralogie.

Chemische Geologie.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Am. Acad. Proc. bedeutet : Proceedings of the American Academie of arts and sciences.

Am. Chemist „ : The American Chemist, edited by Chas. F. Chandler und W. H. Chandler. — New-York.

Anal. bedeutet : The Analyst, including the proceedings of the „society of public analysts“. — London.

Ann. Chem. Pharm. „ Liebig's Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.

Ann. Chem. „ Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.

Ann. chim. phys. „ Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz. — Paris.

Ann. min. „ Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.

Ann. Phys. „ Annalen der Physik und Chemie; neue Folge; unter Mitwirkung der physikalischen Gesellschaft in Berlin und insbesondere des Herrn H. Helmholtz herausgegeben von G. Wiedemann. — Leipzig.

Arch. néerland. „ Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par E. H. v. Baumhauer. — La Haye.

Arch. Pharm. „ Archiv der Pharmacie, redigirt von E. Reichardt. — Halle a. S.

Ber. bedeutet : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

Berg. Hütt. Ztg. „ Berg- und Hüttenmännische Zeitung, red. von Br. Kerl und Fr. Wimmer. — Leipzig.

Berl. Acad. Ber. „ Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.

Bull. soc. chim. „ Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procés-verbal des séances, les mémoires présentés à la société et l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée; par MM. J. Bouis, P. T. Clève, G. Daremberg, Ph. de Clermont, P. P. Dehérain, Ch. Friedel, Ch. Girard, A. Henninger, F. de Lalande, F. Le Blanc, A. Riche, G. Salet, P. Schutzenberger, G. Vogt, E. Willm, A. Wurtz.

Chem. Centr. „ Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.

Chem. Ind. bedeutet : Die chemische Industrie. Monatsschrift, herausgegeben vom „Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands“; redigirt von Dr. Emil Jacobsen. — Berlin.

Chem. News „ Chemical News, edited by W. Crookes. — London.

Chem. Soc. J. „ The Journal of the Chemical Society of London. — London.

Compt. rend. „ Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.

Dingl. pol. J. „ Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler, später von J. Zeman u. F. Fischer. — Augsburg.

Gazz. chim. ital. „ Gazzetta chimica italiana. — Palermo.

Jahrb. geol. Reichsanst. bedeutet : Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Jahrb. Min. bedeutet : Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. — Stuttgart.

JB. f. bedeutet : Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Unter Mitwirkung von C. Hell, H. Klinger, E. Ludwig, A. Naumann, F. Nies, H. Salkowski, G. Schulz, Zd. H. Skraup, W. Weyl, K. Zöppritz, herausgegeben von F. Fittica. — Gießen.

Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. bedeutet : Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.

J. pr. Chem. bedeutet : Journal für praktische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe. — Leipzig.

Landw. Vers. Stat. bedeutet : Die landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen. Organ für naturwissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirthschaft. Unter Mitwirkung sämmtlicher deutschen Versuchs-Stationen herausgegeben von Friedrich Nobbe. — Berlin.

Leipz. naturf. Ges. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der naturforschenden Gesellschaft zu Leipzig.

Lond. geol. soc. Q. J. bedeutet : The Quarterly Journal of the Geological Society. — London.

Lond. R. Soc. Proc. bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.

Min. Mitth. bedeutet : Mineralogische Mittheilungen von G. Tschermak. — Wien.

Monit. scientif. bedeutet : Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.

N. Arch. ph. nat. „ Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période. — Genève.

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.

Pharm. J. Trans. bedeutet : Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane, W. Thomson and W. Francis. — London.

Rep. Br. Assoc. „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Russ. Zeitschr. Pharm. „ Pharmaceutische Zeitschrift für Rußland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von A. Peltz.

Sill. Am. J. „ The American Journal of Science and Arts; J. D. Dana and B. Silliman. — Newhaven.

Verh. geol. Reichsanst. bedeutet : Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Württemb. Jahresh. „ Württembergische naturwissenschaftliche Jahreshefte. Herausgegeben von H. v. Fehling, O. Fraas, F. v. Kraufs, P. v. Zech. — Stuttgart.

Zeitschr. anal. Chem. bedeutet: Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.

Zeitschr. geol. Ges. „ Zeitschrift der deutschen geologischen Gesell. schaft. — Berlin.

Zeitschr. Kryst. „ Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen des In- und Auslandes herausgegeben von P. Groth. — Leipzig.

Zeitschr. physiol. Chem. „ Zeitschrift für physiologische Chemie, herausgegeben von F. Hoppe-Seyler. — Strafsburg.

Weitere Abkürzungen entsprechen den obigen oder den ausführlichen Titeln so nahe, dafs von einer erschöpfenden Verzeichnung hier abgesehen werden darf.

Corresp.	bedeutet	Correspondenz
corr.	„	corrigirt
red.	„	reducirt
Gew.	„	Gewicht
resp.	„	respective
Thl.	„	Theil
spec.	„	specifisch.

In diesem Jahresbericht bedeuten die Symbole der Elemente die nachverzeichneten *Atomgewichte* :

Aluminium	Al=27,4	Jod	J=127	Sauerstoff	O=16
Antimon	Sb=122 [*])	Kalium	K=39	Schwefel	S=32
Arsen	As=75	Kobalt	Co=59	Selen	Se=79,4
Baryum	Ba=137,1	Kohlenstoff	C=12	Silber	Ag=108
Beryllium	Be=13,8 [1])	Kupfer	Cu=63,5	Silicium	Si=28
Blei	Pb=207	Lanthan	La=139 [6])	Stickstoff	N=14
Bor	Bo=11	Lithium	Li=7	Strontium	Sr=87,6
Brom	Br=80	Magnesium	Mg=24	Tantal	Ta=182
Cadmium	Cd=112	Mangan	Mn=55	Tellur	Te=128
Cäsium	Cs=133	Molybdän	Mo=96	Thallium	Tl=204
Calcium	Ca=40	Natrium	Na=23	Thorium	Th=231
Cer	Ce=138 [2])	Nickel	Ni=59	Titan	Ti=50
Chlor	Cl=35,5	Niob	Nb=94	Uran	Ur=180
Chrom	Cr=52	Osmium	Os=199	Vanadium	V=51,3
Didym	Di=145 [3])	Palladium	Pd=106	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=56	Phosphor	P=31	Wismuth	Bi=210
Erbium	Er=170 [4])	Platin	Pt=197	Wolfram	Wo=184
Fluor	Fl=19	Quecksilber	Hg=200	Yttrium	Y=91 [7])
Gallium	Gl=70	Rhodium	Rh=104	Zink	Zn=65
Gold	Au=197	Rubidium	Rb=85,4	Zinn	Sn=118
Indium	In=113,4 [5])	Ruthenium	Ru=104	Zirkonium	Zr=90
Iridium	Ir=198				

[*]) Wahrscheinlich; nach neueren Untersuchungen von F. Keßler.

[1]) Beryllerde = Be_2O_3. — [2]) Ceriumoxyde = Ce_2O_3 und CeO_2. — [3]) Didimoxyd = Di_2O_3. — [4]) Erbiumoxyd = Er_2O_3. — [5]) Indiumoxyd = In_2O_3. — [6]) Lanthanoxyd = La_2O_3. — [7]) Yttererde = Y_2O_3.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Für die Bezeichnung der **Maafse** und **Gewichte** sind diejenigen Abkürzungen gebraucht, welche nach Beschlufs des Bundesraths durch Bekanntmachung im Reichsanzeiger vom 13. December 1877 zur Einführung für den amtlichen Verkehr, sowie den Unterricht in den öffentlichen Lehranstalten den Bundesregierungen unterbreitet sind. Dieselben unterscheiden sich von den bisher im Jahresbericht üblichen nur wenig; es sind die folgenden:

A. Längenmaafse:

Kilometer	km
Meter	m
Centimeter	cm
Millimeter	mm.

B. Flächenmaafse:

Quadratkilometer	qkm
Hectar	ha
Aar	a
Quadratmeter	qm
Quadratcentimeter	qcm
Quadratmillimeter	qmm.

C. Körpermaafse:

Kubikmeter	cbm
Hectoliter	hl
Liter	l
Kubikcentimeter	ccm
Kubikmillimeter	cmm.

D. Gewichte:

Tonne	t
Kilogramm	kg
Gramm	g
Milligramm	mg.

E. Sonstige Maafseinheiten:

Meterkilogramm	mkg
Atmosphäre	atm
Calorie oder Wärmeeinheit	cal
Procent	Proc.
Promille	Prom.

Berichtigungen.

Im JB. f. 1867 :

S. 634 Z. 7 v. u. statt Brummer lies Brunner.

Im JB. f. 1875 :

S. 1157 Z. 8 v. u. statt $C_{10}H_8$ lies C_8H_8.

S. 1370 links Z. 8 v. u. statt Disimmethydroxamsäure lies Disimmthydroxamsäure.

S. 1374 rechts Z. 18 v. u. statt 580 lies 550.

Im JB. f. 1876 :

S. 1088 Z. 11 v. u. statt frenden lies fremden.

Im JB. f. 1877 :

S. 361 Z. 4 v. o. statt Coquillon lies Coquillion.

S. 364 Z. 9 v. u. statt Isopropyläthylen lies Isopropylacetylen.

S. 424 Anm. (2) statt JB. f. 1867 lies JB. f. 1868.

S. 575 Z. 11 v. u. statt Mendelson lies Mendelsohn.

S. 587 Z. 7. v. u. statt Munje- lies Munji-.

S. 909 Z. 4 v. u. statt Alloxantin lies Aloxanthin und Z. 11 v. o. statt Alloxanthin lies Aloxanthin.

S. 1084 Z. 8 v. u. statt P. Römer lies H. Römer.

S. 1108 Z. 7 v. o. statt C. Riley lies E. Riley.

S. 1307 lies 1307 statt 1207.

S. 1317 Marginaltitel und Z. 10 v. o. statt Wiluewit lies Waluewit.

S. 1409 rechts schalte ein : D'Arsonval siehe Arsonval d' und D'Almeida siehe Almeida d'.

S. 1412 links schalte ein : Fautrat (L.), Feuchtigkeit der Luft 1106.

S. 1422 links Z. 17 v. u. statt Wiluewit lies Waluewit.

S. 1426 rechts Z. 18 v. u. statt Tiberica lies Tiberiça.

S. 1436 rechts Z. 18 v. o. statt 1100 lies 1109.
S. 1464 rechts Z. 4 v. o. statt 1051 lies 1056.
S. 1508 rechts Z. 16 v. o. statt Wiluewit lies Waluewit.

Im JB. f. 1878 :

S. 1 Z. 12 v. u. statt parallele- lies parallel-.
S. 26 Z. 8 v. u. statt Drivate lies Derivate.
S. 34 Z. 8 v. o. statt Dampfschichte lies Dampfdichte.
S. 55 Z. 2 v. u. statt K_2MnO_8 lies $KMnO_4$.
S. 99 Z. 22 v. o. ist das Wort die zu streichen.
S. 100 Z. 1 v. u. statt Ag_3 lies Ag_2.
S. 105 Z. 6 v. u. statt Zink- lies Zinn-.
S. 150 Z. 6 v. o. statt NO_4 lies NO_2.
S. 165 Z. 18 v. o. statt Einfach- lies Dreifach-.
S. 216 Z. 9 v. u. statt als lies dafs.
S. 278 Z. 17 v. o. streiche einmal das Wort „durch".
S. 297 Z. 15 v. u. lies Wesentlich statt Wesentlieh.
S. 320 Z. 1 und 8 v. o. statt Mayer lies Meyer.
S. 321 Z. 13 v. o. statt gefärbt lies gefärbte.
S. 339 Z. 18 v. u. statt diäthylglycolsaure lies diäthylglyoxylsaure.
S. 361 Z. 4 v. o. statt Mosoxalsäure lies Mesoxalsäure.
S. 387 Z. 8 v. u. statt bereit lies bereitet.
S. 400 Z. 16 v. u. statt $C_{16}H_{10}$ lies $C_{16}H_{12}$.
S. 402 Z. 3 v. o. statt $C_{16}H_{10}$ lies $C_{16}H_{12}$ und Z. 12 v. o. statt $(C_6H_5)_2C_4H_4$ lies $(C_6H_5)_2C_4H_2$.
S. 408 Z. 13 v. o. statt dessen lies deren und Z. 2 v. u. statt gewaschsn lies gewaschen.
S. 408 Z. 10 v. u. statt unterchloriger Säure lies Salzsäure.
S. 414 Z. 11 v. o. statt erstarrt in lies erstarrt nicht in.
S. 415 ist der Marginaltitel Allylalkoholdibromid zu streichen und Z. 6 v. o. statt C_2Cl_4 lies C_2Cl_6.
S. 422 Z. 12 v. o. statt Tetrachlor- lies Pentachlor-.
S. 452 Z. 5 u. 6 v. o. statt $HgCl_2 . N(C_7H_7NH_2)_2$ lies $HgCl_2(C_7H_7NH_2)_2$.
S. 460 Z. 11 v. o. statt auf lies gegen.
S. 464 Z. 1 v. o. statt wird das Chlor durch NH_2 lies wird das NH_2 durch Chlor.
S. 486 Z. 1 v. o. statt p-Azosulfoxybenzol- lies p-Azosulfoxylbenzol- und Z. 22 v. o. statt oxybenzolresorein lies oxylbenzolresorcin und Z. 1 v. u. statt p-Azosulfoxybenzolsalicylsäure lies p-Azosulfoxylbenzolsalicylsäure.
S. 487 Z. 17 v. o. statt sulfoxybenzol- lies sulfoxylbenzol-.
S. 500 Z. 2 v. u. statt kystalli- lies krystalli-.
S. 502 Z. 3 v. u. statt Paranitrophenol lies Paranitrophenetol.

S. 510 Z. 6 v. o. statt welches lies welche.
S. 518 Z. 10 v. o. statt Alkohol lies Alkohole.
S. 521 Z. 15 v. u. statt seinerseits lies ihrerseits.
S. 526 Marginaltitel statt Amylglycol lies Amylenglycol.
S. 551 Z. 10 v. o. statt erhielt lies erhielten.
S. 559 Anm. (1) statt Pentabromorcin lies Pentabromresorcin.
S. 596 Z. 11 v. u. statt Fresenius (6) lies Fresenius (4).
S. 612 Marginaltitel statt Aethylalkohol lies Acetaldehyd.
S. 617 Marginaltitel statt Butylchloralhydrat lies Butylchloralcyanhydrat.
S. 637 Anm. (6) statt 654 bis 645.
S. 639 Z. 2 v. u. statt Mothode lies Methode.
S. 658 Marginaltitel statt Nitrochinon lies Naphtochinon.
S. 684 Z. 15 v. u. statt stutirte lies studirte und Z. 2 v. u. statt tritt lies findet.
S. 700 Marginaltitel statt PCl_5 lies PCl_3.
S. 719 Z. 1 v. o. statt Bothfärbung lies Rothfärbung.
S. 724 Z. 1 v. o. statt Diallylcarbinoljodür lies Diäthylcarbinoljodür.
S. 738 Z. 8 v. o. statt *Glycosid* lies *Glycerid*.
S. 755 Z. 1 v. u. statt Dinitrotroluidin lies Dinitrotoluidin.
S. 756 Z. 13 v. o. ist das Wort „bei“ zu streichen.
S. 809 Z. 3 u. 4 v. u. statt Schmelzen desselben Salzen lies Schmelzen von Salzen desselben.
S. 812 Z. 7 v. o. statt das lies des.
S. 828 Z. 15 v. u. statt an lies als.
S. 839 Marginaltitel statt Mandelbeeren lies Maulbeeren.
S. 840 Marginaltitel statt Mandelbeeren lies Maulbeeren.
S. 841 Z. 2 v. u. statt Amidodibromsulfosäure lies Amidodibromsulfobenzolsäure.
S. 882 Z. 3 v. u. statt dargestelit lies dargestellt.
S. 919 Z. 7 v. u. statt Umwaudlung lies Umwandlung.
S. 926 Z. 9 v. u. statt dem lies den.
S. 933 Marginaltitel statt Mandelbeeren lies Maulbeeren.
S. 958 Z. 15 v. o. statt Lobelinsäure lies Lobeliasäure und Z. 4 v. u. statt Capcaicin lies Capsaicin.
S. 970 Z. 1 v. o. statt untersuche lies untersuchte.
S. 974 Z. 7 v. u. statt sebst lies selbst.
S. 1010 Z. 9 v. u. statt erscheint, also lies erscheint als.
S. 1023 Z. 14 v. u. statt Glyxoal lies Glyoxal.
S. 1026 Anm. (1) Z. 2 statt animal lies animaux.
S. 1029 Z. 16 v. o. statt camp lies champ.
S. 1050 Z. 7 v. u. statt Anweudung lies Anwendung und Z. 6 v. u. statt Uhrgalses lies Uhrglases.
S. 1074 Z. 11 v. u. statt Glyccerin lies Glycerin.
S. 1082 Z. 9 v. u. statt Canthardin lies Cantharidin.
S. 1116 Z. 10 v. o. statt einlauchende lies eintauchende.

S. 1118 Z. 1 v. u. statt Hypochloride lies Hypochlorite.
S. 1124 Marginaltitel statt im lies in.
S. 1127 Z. 2 v. o. statt Kiserit lies Kieserit.
S. 1146 Z. 10 v. o. statt euter lies butter; Z. 1 und 3 v. u. statt Dextran lies Dextrin.
S. 1147 Z. 2 v. o. statt Dextran lies Dextrin.
S. 1158 Z. 17 v. o. statt Zersetzung lies Zusammensetzung.
S. 1165 Z. 2 v. u. statt Schwefelwasserstoff lies Schwefelkohlenstoff.
S. 1169 Z. 2 v. o. statt erhalten lies verhalten und Z. 2 v. u. statt issylalkohol lies lissylalkohol und statt Emustionsmittel bis Emulsionsmittel.
S. 1190 Z. 4 v. u. statt Hopp lies Kopp.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde.

Th. Liebisch (1) legt in einer Mittheilung zur *analytisch-geometrischen Behandlung der Krystallographie* die im Nachlafs von C. Fr. Gaufs enthaltenen krystallographischen Sätze dar.

H. J. S. Smith (2) hat die *Eigenschaften eines parallelepipedischen Systems* untersucht. V. v. Lang (3), der Berichterstatter, hat nachgewiesen, dafs mit Bezug auf die blofse krystallographische Symmetrie, was Smith als Isoschematismus bezeichnet, fünf Fälle zu unterscheiden sind. Die Krystalle können nämlich isoschematisch sein nach 1. gar keiner Fläche (asymmetrisches System), 2. einer einzigen Fläche (monosymmetrisches System), 3. drei zu einander senkrechten Flächen (rhombisches System), 4. allen Flächen einer Zone und der dazu senkrechten Fläche (tetragonales und hexagonales System), 5. jeder Fläche (reguläres System). Zu diesem Ergebnifs gelangt man blofs mit Hülfe des Gesetzes von der Rationalität

(1) Zeitschr. Kryst. **2**, 25 bis 41. — (2) Zeitschr. Kryst. **2**, 204 aus Proc. of the Cristallol. Soc. Lond. 1877, 40. — (3) Lehrb. der Krystallographie.

der Indices, welches im Einklange ist mit der Anschauung, daſs die Krystalle aus parallelepipedisch angeordneten Molekülen bestehen, von denen je drei, die nicht in einer Geraden liegen, eine Krystallfläche bestimmen. Ist daher eine Fläche A mit der Fläche B isoschematisch nach der Fläche Ω, so werden beide Flächen durch gewisse Moleküle hindurchgehen. Die zwei Gruppen von Molekülen liegen aber im Allgemeinen nicht symmetrisch gegen Ω, sonst hätten ja A und B dieselben physikalischen Eigenschaften, was ja nur in speciellen Fällen stattfindet. Ebenso wird, wenn die Gerade P durch Moleküle hindurchgeht, auch die isoschematische Gerade Q durch Moleküle hindurchgehen, da ja in diesem Falle P als Kante, d. h. als Durchschnittslinie zweier Flächen aufgefaſst werden kann. Auf den Linien P und Q sind jedoch im Allgemeinen die Moleküle verschieden angeordnet, welche Verschiedenheit aber vom Durchschnittspunkte O der beiden Geraden aus nicht wahrzunehmen sein wird. Da nun der ganze Raum um O in solche Linienpaare zerlegt werden kann, so wird von O aus gesehen die Anordnung der Moleküle scheinbar symmetrisch nach Ω sein. Smith bezeichnet dies als „symmetry of aspect" und untersucht mit Hülfe der Invariantentheorie, wie viele Fälle solcher Symmetrien in einem parallelepipedisch angeordneten System von Punkten möglich sind. Derselbe kommt natürlich auch zu den obigen fünf Fällen, für welche die Bedingungsgleichungen im Sinne jener Theorie aufgestellt werden.

A. Kenngott (1) weist auf die Nothwendigkeit hin, bei der Wahl der *Grundgestalten der Krystallspecies* gewisse Grenzen aufzustellen.

Fr. Klocke (2) hat die *Aetzfiguren der Alaune* untersucht. Die bisher untersuchten verschiedenen Alaunarten verhielten sich ganz gleich. Es waren : Kali-Thonerde-A., Ammoniak-Thonerde-A., Kali-Chrom-A., Ammoniak-Eisen-A. und Kali-Eisen-A.

(1) Jahrb. Min. 1878, 337 bis 349. — (2) Zeitschr. Kryst. 2, 126 bis 146.

Die Aetzfiguren auf den Oktaëderflächen sind dreiseitige vertiefte Pyramiden. Das Verhältnifs der Gröfse der Aetzfiguren zu dem Umfang der Fläche, auf welcher sie entstehen, ist kein bestimmtes. Auch die Abmessungen der gleichzeitig entstandenen Aetzfiguren derselben Fläche weichen oft sehr von einander ab. Die Vertheilung der Figuren über die geätzte Fläche ist eine durchaus regellose. Die Aetzfiguren auf den Hexaëderflächen sind vertiefte vierseitige Pyramiden. An den Dodekaëderflächen entstehen keine deutlichen Aetzfiguren, sondern nur kleine in der Mitte etwas breitere Furchen parallel den angrenzenden Oktaëderkanten. Die verschiedenen Arten der Herstellung der Aetzfiguren laufen alle auf eine stärkere oder schwächere Auflösung des Krystalls hinaus. Die Aetzfiguren am Alaun entstehen durch einen augenblicklichen Bildungsvorgang und sind unveränderlich in ihrer Gröfse vom Augenblick ihres Erscheinens bis zu ihrem Verschwinden, in Lösungen, welche den Krystall stark angreifen. Auch der Grad der Vertiefung ist constant. Auch andauernde mikroskopische Beobachtung der Krystalle zeigte, dafs die im Moment des Einlegens in Wasser entstehenden Aetzfiguren sich nur während einer begrenzten Zeit erhalten und dann verschwinden, ohne dafs dann noch neue gebildet werden bei der übrigen Auflösung des Krystalls. Sonach deutet das Vorhandensein von Aetzfiguren mit Sicherheit auf eine stattgefundene Auflösung, während die Abwesenheit derselben noch kein absoluter Beweis für das Gegentheil ist. Klocke hält es für sehr wahrscheinlich, dafs die Flächen der Aetzfiguren gesetzmäfsige Krystallflächen seien und führt Gründe hierfür auf. Die angestellten Messungen — bei welchen der Combinationswinkel einer Fläche der Aetzfiguren mit der geätzten Krystallfläche durch Einstellung auf den von diesen Flächen reflectirten Lichtschein einer vor dem Goniometer befindlichen Lampe bestimmt wurde — gaben für die verschiedenen untersuchten Alaunarten keine entsprechende Verschiedenheit der Winkel, ebenso zeigte sich kein Einflufs der Art der Herstellung der Aetzfiguren auf die Gröfse der gemessenen Combinationskanten. Dagegen ergaben sich für

jeden untersuchten Krystall andere Winkel. Die Flächen der Aetzfiguren auf den Oktaëderflächen fallen in die Zonen der Oktaëderkanten und gehören nach den Messungen Triakisoktaëdern an. Die Flächen der Aetzfiguren auf den Hexaëderflächen fallen gleichfalls in die Zonen der Oktaëderkanten und gehören nach den Messungen Ikositetraëdern an. — Durch Säuren werden auf den Oktaëderflächen der Alaune andere Aetzfiguren hervorgerufen als durch Wasser oder wässerige Lösungen, nämlich durch Salzsäure oder Salpetersäure von bestimmter Concentration sechsseitige vertiefte Pyramiden. Drei Flächen dieser Aetzfiguren sind Triakisoktaëderflächen, während die drei dazwischenliegenden zu einem Ikositetraëder gehören. Ganz concentrirte Säuren rufen gar keine Aetzfiguren hervor, bei großer Verdünnung entstehen ausschließlich die dreiseitigen Wasserfiguren; überhaupt kommt bei jeder Concentration entweder nur die eine oder nur die andere Art der Figuren gleichzeitig vor, nie beide Formen gemischt. Die Figuren auf den Hexaëderflächen waren dieselben wie bei der Aetzung mit Wasser. — Legt man mit Aetzfiguren bedeckte Alaune in ihre gesättigte Lösung, so tritt bei ungehinderter Verdunstung augenblicklich Fortwachsung ein und die Aetzeindrücke werden wieder ausgefüllt.

Derselbe (1) hat nachgewiesen, daß schon eine ganz geringfügige Verdünnung einer gesättigten *Alaun*lösung ausreicht, um auf einem hineingebrachten *Krystall* augenblicklich deutliche *Aetzfiguren* hervorzurufen, also ihn anzugreifen. Eine solche Einwirkung wird von der Pfaundler'schen (2) Theorie auch gefordert. Denn wenn schon in der gesättigten Lösung ein Austausch von Molekülen zwischen Flüssigkeit und Krystall stattfindet, so muß bei jeder Verdünnung sogleich eine deutliche Auflösung eintreten. In dem vorliegenden Falle war also nichts zu bemerken von der von Lecoq de Boisbaudran (3) behaupteten Trägheit des Krystalls, wonach eine Krystallfläche

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 293 bis 298. — (2) Vgl. JB. f. 1875, 2; f. 1869, 59. — (3) In der im JB. f. 1875, 2 angeführten Abhandlung.

ohne Zunahme und Verlust sich unverändert in einer Flüssigkeit soll erhalten können, deren Concentration sich innerhalb merklicher Grenzen ändere.

Derselbe (1) hat das *Wachsen und Abschmelzen der Alaune* in Lösungen isomorpher Substanzen mikroskopisch beobachtet. Jede Alaunart ist löslich in der vollkommen gesättigten Lösung einer anderen Alaunart, und zwar sind es sowohl die leichter löslichen Alaune in der gesättigten Lösung der schwerer löslichen, als auch umgekehrt. Es wurde diese Thatsache unmittelbar nachgewiesen an der Entstehung von Aetzfiguren an den Oktaëderflächen eingelegter Krystalle. Hiermit ist die Lecoq de Boisbaudran'sche (2) Ansicht widerlegt, daſs ein Salz in der gesättigten Lösung einer mit ihm isomorphen Substanz unangegriffen bleiben könne. Trotz Verhinderung der Verdunstung bilden sich auf dem Krystall gleichzeitig mit den Aetzfiguren Fortwachsungen, welche der anfänglich in Lösung befindlichen Alaunart angehören. Diese Substanzausscheidung ist bedingt durch Aufnahme des zweiten Alauns in die Lösung und findet in einer den sich lösenden Krystall umgebenden concentrirteren Zone statt. Die Fortwachsungen entstehen nicht, wenn durch Schütteln das Zustandekommen einer solchen Zone verhindert wird. Die Fortwachsungen bleiben von Aetzfiguren frei und erweisen sich dadurch als gleichartig mit der anfänglich in Lösung befindlichen Substanz. Den nach Lehmann (3) um den wachsenden Krystall sich bildenden substanzärmeren Hof bezeichnet Klocke als Wachsthumshof und den um den sich lösenden Krystall entstehenden substanzreicheren als Lösungshof. Beim Einbringen von Alaunkrystallen in übersättigte und erkaltende Lösungen sind die Auflösungserscheinungen durch massenhafte Substanzabscheidung für das Auge verdeckt, jedoch mechanisch und chemisch nachweisbar. Eine mit zwei Alaunarten gesättigte Lösung vermag nach dem

(1) Verh. der naturforsch. Ges. zu Freiburg i. B. 7, 8; Zeitschr. Kryst. 552 bis 575. — (2) JB. f. 1875, 44. — (3) JB. f. 1877, 10.

Abfiltriren die Krystalle ihrer Componenten noch anzuätzen, ebenso die Krystalle anderer Alaunarten. (Beim Vermischen gleicher Volume für dieselbe Temperatur gesättigter Lösungen tritt bei einigen Substanzen Uebersättigung ein.) Krystalle welche zwei Alaunarten gleichzeitig enthalten bekommen in gesättigten Lösungen keine Aetzfiguren, sondern werden unregelmäfsig angefressen. Dagegen werden normale Aetzfiguren auf denselben durch Wasser erhalten. Krystalle mit nur geringer Beimengung einer anderen Alaunart verhalten sich wie reine Krystalle. Ein Alaunkrystall wächst in der Lösung einer anderen Alaunart nicht gleichmäfsig weiter, wie in seiner eigenen Lösung, sondern bedeckt sich mit einzelnen Fortwachsungen, welche näher beschrieben werden.

H. Baumhauer (1) schliefst aus weiteren (2) *Aetzversuchen* mit geschmolzenem Aetzkali an *Quarzkrystallen*, dafs die letzteren im Falle der gröfsten Complication als Vierlinge aufzufassen sind. Zwei Individuen gleicher Drehung verwachsen nach dem gewöhnlichen Gesetze und jedes enthält eingelagert, wohl auch angelagert, Theile von entgegengesetzter Drehung nach dem Gesetze : Zwillingsebene $\infty P2$, indefs nie so, dafs dieselben sich durch das Auftreten von zweierlei Rhomben- oder Trapezflächen an dem freien Ende erkennen lassen.

F. Meyer (3) beschreibt Sein Verfahren zur *Darstellung* einzelner *regelmäfsiger Krystalle* in beliebiger Gröfse.

W. C. Röntgen (4) hat Sein (5) Verfahren zur Erzeugung von *Wärmeleitungsfiguren* auf Krystallflächen für drei Krystallsorten, Quarz, Gyps und Kupfervitriol, ausführlich beschrieben, da hauptsächlich die Wasserhaltigkeit und Polirbarkeit eine wesentliche Modification bedingen, und zugleich einige photographische Bilder der Figuren vorgelegt.

(1) Zeitschr. Kryst. **2**, 117; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 655. — (2) JB. f. 1877, 19. — (3) Arch. Pharm. [3] **12**, 342. — (4) Zeitschr. Kryst. **3**, 17 bis 24. — (5) JB. f. 1874, 72.

Allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen.

N. Lockyer (1) machte bezüglich der *zusammengesetzten Natur der Elemente* die vorläufige Anzeige, dafs nach Schlüssen aus dem Verhalten der Elemente, welches demjenigen bekannter Verbindungen analog sei, abgesehen vom Calcium, viele Elemente ebenfalls zusammengesetzt seien. Derselbe (2) reichte dann der französischen Academie eine Abhandlung in englischer Sprache ein, welche nach der Uebersetzung in's Französische Ihm vorgelegt und dann veröffentlicht (3) wurde. Dieselbe enthält vergleichende spectralanalytische Beobachtungen der Elemente einerseits und der Sonne und anderer Gestirne andererseits, welche sich nach Lockyer leicht erklären, wenn man die Annahme einer allmählichen Dissociation der Elemente zuläfst.

H. Wilde (4) sucht in einem Aufsatz über den *Ursprung der Elemente* und einige neue *Beziehungen der Atomgewichte* nach Zusammenhängen zwischen den Abständen der Planeten einerseits und den Atomgewichten andererseits. Die höheren Elemente seien aus den niedrigeren durch Condensation unter uns unbekannten kosmischen Bedingungen gebildet worden, aber der Zeitpunkt der Auflösung in die ursprünglichen letzten Bestandtheile sei nach den erkannten mathematischen Beziehungen wohl nicht mehr ferne.

Fr. Wächter (5) stellt Betrachtungen an über das *Volum der Atome*. Die Constitution der Materie stelle sich als eine dreifache dar: 1) Moleküle, die kleinsten Theilchen einer chemischen Verbindung; 2) Elementarmoleküle, die kleinsten Theilchen eines chemischen Elements; 3) Atome, die kleinsten Theilchen der Materie überhaupt. Als Resultat Seiner Abhandlung hebt Wächter hervor, dafs man am füglichsten alle

(1) Compt. rend. **87**, 673. — (2) Compt. rend. **87**, 1023. — (3) Compt. rend. 1879, **88**, 148 bis 154. Bezüglich dieses Gegenstandes äufsern sich auch Chem. News **38**, 235, 291; Pharm. J. Trans. [3] **9**, 530. — (4) Chem. News **38**, 66, 96, 107. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **77**, 729 bis 745; Chem. Centr. 1878, 649, 667.

Atome als gleich großs, gleich schwer und qualitativ identisch anzusehen hat, wie dieß seinerzeit schon Demokritos, der griechische Philosoph des Alterthums gelehrt hat. Wenn daher Alex. Naumann (1) sage: „Es sind also demokritische und chemische Atomtheorie so grundverschieden, wie atomistische Lehren es überhaupt nur sein können", so müsse er dieß, von dem dargelegten Standpunkte aus, in Abrede stellen und sie im Gegentheil als identisch bezeichnen.

Fr. Wächter (2) macht auf Beziehungen zwischen den *Atomgewichten der Elemente* aufmerksam.

A. F. Nogues (3) beschreibt ein graphische Darstellung der *Atomgewichte* und *Atomvolume* von *Elementen* und hieraus sich ergebende Beziehungen.

J. A. R. Newlands (4) hat die *Atomgewichte der Elemente*, auf verschiedene Einheiten bezogen und, in Gruppen von je 7 und je 10 abgetheilt, zusammengestellt. Derselbe (5) nimmt wiederholt (6) die Priorität bezüglich des *periodischen Gesetzes* in Anspruch.

J. P. Cooke (7) fand durch die Synthese des Schwefelantimons und die Analyse des Brom- und Jodantimons für das *Atomgewicht des Antimons* Zahlen, die alle mehr oder weniger nahe an 120 herangingen. Die aus der Analyse des Chlorantimons abgeleitete fehlerhafte Zahl 122 erklärte sich durch einen Gehalt des Chlorids an Oxyd oder Oxychlorid, welcher entsteht, indem das in hohem Grade hygroskopische Chlorantimon Feuchtigkeit anzieht und diese sich beim nachherigen Erhitzen, d. h. bei der Destillation des Präparats, mit einem kleinen Theile des Chlorantimons umsetzt, unter Entweichen von Chlorwasserstoff und Bildung von Antimonoxyd oder -oxychlorid.

(1) Grundriß der Thermochemie, Braunschweig 1869, S. 12. — (2) Ber. 1878, 11. — (3) Chem. News **38**, 170. — (4) Chem. News **37**, 255. — (5) Chem. News **38**, 106. — (6) Vgl. JB. f. 1875, 7. — (7) Sill. Am. J. [3] **15**, 41 bis 49 und 107 bis 124; Ber. 1878, 225 (Corresp.); im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. **17**, 581. Siehe auch diesen Bericht unter anorganischer Chemie.

R. Schneider (1) giebt geschichtliche Bemerkungen hinsichtlich der Bestimmungen des *Atomgewichts des Antimons* und hebt die Uebereinstimmung der von Ihm (2) früher durch Reduction eines ungewöhnlich reinen Antimonglanzes im Strome von reinem Wasserstoffgas und Wägung des hinterbliebenen metallischen Antimons gefundenen Zahl 120,3 mit derjenigen von Cooke (3) hervor.

H. Herwig (4) findet aus elektrischen Versuchen höchstens 0,0000372 mg Wasser auf eine Molekülschicht von 2.1 qcm Fläche gehend, und nimmt demnach als den oberen Grenzwerth für die *Distanz der Wassermoleküle* 0,186 Milliontel mm. Speciell für Wassermoleküle hatte Lorenz (5) von verwandten Gesichtspunkten aus, aber auf weniger unmittelbarem Wege, als obere Grenze der Distanz 0,1 Milliontel mm berechnet. W. Thomson (6) leitet aus ganz anderen Gesichtspunkten als untere Grenze derselben Distanz den Werth 0,05 Milliontel mm ab.

D. Tommasi (7) führt die Verbindungswirkungen, die sogenannten *katalytischen Wirkungen* fein zertheilter Körper wie *Platinschwamm*, *Kohlepulver* u. s. w. auf Gasgemenge zurück auf gleichzeitig auftretende Wärmewirkungen. Die Condensation ist mit einer Wärmeentbindung verknüpft, welche den Verbindungsvorgang einleitet und dieser ist wieder eine weitere Quelle von Wärmeentbindung. Ein Gas, welches mit zwei anderen unter dem Einfluſs von Platinschwamm Verbindungen bilden kann, verbindet sich vorzugsweise mit demjenigen, welches einen gröſseren Absorptionscoëfficienten für Platin hat, also bei seiner Verdichtung mehr Wärme frei werden läſst. Letzterer ist z. B. für Wasserstoff 1,75; für Sauerstoff 9,35; für Kohlenoxyd 9,42; für schweflige Säure 65,00. Demgemäſs ist nachgewiesen, daſs

(1) Ann. Phys. [2] 5, 265 bis 281; J. pr. Chem. [2] 18, 402. — (2) JB. f. 1856, 387. — (3) Siehe den vorstehenden Artikel. — (4) Ann. Phys. [2] 4, 475. — (5) JB. f. 1870, 71. — (6) JB. f. 1870, 72. — (7) Ber. 1878, 811 Corresp.) aus Instituto lombardo [2] 11.

in Gemischen von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit Sauerstoff vorzugsweise das Kohlenoxyd oxydirt wird.

Berthelot (1) kommt auf die in Gemeinschaft mit dem jetzt verstorbenen Péan de Saint-Gilles unternommenen Versuche über Aetherification (2) zurück. Derselbe hat nunmehr die *Rolle der Hülfssäuren bei der Aetherification* auf das Princip der gröfsten Arbeit (3) zurückgeführt. Die einschlägigen Versuche sind thermischer und chemischer Natur. Bei den letzteren wurde Chlorwasserstoffgas durch ein abgekühltes Gemenge von Essigsäure und Alkohol zu gleichen Aequivalenten absorbirt, so dafs man folgende drei Systeme erhielt:

I. $C_2H_4O_2 + C_2H_6O + {}^1/_{60}HCl$, d. h. für 106 g der Mischung 0,67 g HCl;
II. $C_2H_4O_2 + C_2H_6O + {}^1/_8 HCl$, „ „ „ „ „ „ „ 4,77 g HCl;
III. $C_2H_4O_2 + C_2H_6O + {}^1/_2 HCl$, „ „ „ „ „ „ „ 11,84 g HCl.

Für ein bestimmtes Gewicht jeder Mischung, welches vorher verschiedenen Umständen ausgesetzt war, wurde die freie Chlorwasserstoffsäure für sich und die Summe der beiden Aciditäten bestimmt, woraus sich die ätherificirten Antheile ergaben. Jeder Versuch wurde doppelt angestellt und lieferte die nachstehenden Werthe:

(1) Compt. rend. 86, 1227, 1296; Chem. Centr. 1878, 448, 478. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 25; f. 1862, 386; f. 1861, 591. — (3) JB. f. 1877, 88.

Versuchsbedingungen:	Die Mischung enthält:								
	0,67 g HCl			4,77 g HCl			11,84 g HCl		
	Aetherificirte Antheile			Aetherificirte Antheile			Aetherificirte Antheile		
	im Ganzen[1])	Essigsäure[2])	Chlorwasserstoffsäure[3])	im Ganzen	Essigsäure	Chlorwasserstoffsäure	im Ganzen	Essigsäure	Chlorwasserstoffs.
In der Kälte, sofort nach der Absorption	9,6	9,6	0,0	58,7	58,7	0,0	72,3	72,3	0,0
„ „ „, nach 6 Stunden	—	—	—	73,6	73,6	0,0	75,8	75,8	0,0
„ „ „, „ 8 „	68,3	68,3	0,0	73,8	73,8	0,0	76,4	76,4	Spur
„ „ „, „ 1 Monat	68,5	68,5	0,0	—	—	—	76,4	76,1	1,0
Bei 100°, „ 10 Stunden (vorher 6 Stunden in der Kälte)	67,7	67,7	wenig	75,0	68,8	47,0	85,3	62,0	72,0
Bei 100°, nach 50 Stunden	67,4	66,2	60,0	75,1	66,4	67,0	83,7	56,2	84,5
Bei 200°, „ 12 „ [4])	65,3	63,7	89,0	58,3	47,0	87,0	59,5	42,0	95,0

[1]) Als Essigsäure berechnet und auf 100 Theile (1 Aeq.) anfänglicher Essigsäure bezogen.

[2]) Auf 100 Theile anfänglicher Essigsäure bezogen.

[3]) Auf 100 Theile anfänglicher Chlorwasserstoffsäure bezogen.

[4]) Es findet Bildung gewöhnlichen Aethers und in Folge dessen einer entsprechenden Wassermenge statt. Aufserdem wird das Glas merklich angegriffen.

Berthelot hat nun weiter die thermischen Erscheinungen bei der Einwirkung der sechs vorhandenen Körper: Alkohol, Wasser, Essigsäure, Salzsäure, Aethylchlorid und Essigsäureäther im Einzelnen näher untersucht und aus den Ergebnissen die Vorgänge bei der Aetherification der Essigsäure unter Mitwirkung von Salzsäure von thermischen Gesichtspunkten aus in folgender Weise dargelegt. Dabei wurde angenommen, daſs überschüssiger Alkohol auf eine Mischung äquivalenter Mengen beider Säuren einwirke. Es sind dann zwei Reactionen möglich:

1. Die Bildung des Essigäthers mit folgenden Wärmewirkungen:

C_2H_6O flüssig $+ C_2H_4O_2$ flüssig $= C_2H_4(C_2H_4O_2)$ flüssig $+ H_2O$ flüss.	− 2000	
Die Lösung des Essigäthers in überschüssigem Alkohol	− 100	15000;
" " " Wassers " " "	+ 800	
" " " HCl " " "	+ 17400	

2. Die Bildung von 1 Aeq. Aethylchlorid:

C_2H_6O flüssig $+ HCl$ Gas $= C_2H_5Cl$ flüssig $+ H_2O$ flüssig . . ungefähr	+ 8400	
Die Lösung des Aethylchlorids in überschüssigem Alkohol "	− 800	3300.
" " " Wassers " " " "	+ 800	
" " der flüssigen $C_2H_4O_2$ " " " "	− 100	

Die erstere Reaction würde demnach 11700 cal mehr entwickeln als die zweite, welcher Ueberschuſs hauptsächlich der Bildung des Chlorhydrats des Alkohols zuzuschreiben ist. Daher vollzieht sich wirklich die erstere Reaction, d. h. die Bildung des Essigäthers, ohne daſs irgend welche Theilung eintritt. Ebenso bildet sich bei gänzlichem Ausschluſs von Wasser, wie bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf überschüssigen Alkohol, Essigäther und ein Alkoholat mit einer Entbindung von 19300 cal, während die Bildung des Chlorwasserstoffäthers 7100 cal entbinden würde. Die erstere Reaction entbindet demnach 12200 cal mehr und findet deshalb ausschlieſslich statt.

Statt des Alkohols sei Wasser im Ueberschuſs:

1. Bildung von 1 Aeq. Essigäther	− 2000	
Lösung des Essigäthers in Wasser . .	+ 3100	18500;
" von HCl " " . .	+ 17400	

2. Bildung von 1 Aeq. Aethylchlorid . .	+	8400	
Die Lösung in Wasser schätzt sich zu .	+	2000	5800.
„ „ der flüssigen Essigsäure in Wasser	+	400	

Die erstere Reaction entbindet 12700 cal mehr als die zweite, welcher Ueberschufs vornehmlich der Bildung des Chlorwasserstoffhydrats entspringt. Dieselbe müfste sich demnach vollziehen wenigstens bis zu einer Grenze, welche durch das Verhältnifs von Alkohol und Wasser in der Flüssigkeit festgesetzt wird. Aus diesem Grunde bildet sich auch bei Zusatz von Benzoylchlorid zu Wasser, welches $^1/_{1000}$ Alkohol enthält, Benzoëäther und nicht Chlorwasserstoffäther. Es sind diefs die äufsersten Fälle; für die mittleren finden entsprechende Ergebnisse statt. Diefs sind die Vorgänge in der Kälte. Aber bei 100° und vornehmlich bei 200° kommen die Chlorhydrate des Wassers und Alkohols nur schwach oder gar nicht mehr in's Spiel in Folge ihrer Dissociation. Daher erklärt es sich, dafs vorwiegend und umgekehrt Aethylchlorid entsteht. — Die Erklärung selbst der Beschleunigung der Reaction in der Kälte durch die Hülfssäure hält Berthelot für dunkler; indefs lasse sich dieselbe in eine Bemerkung fassen, welche auch auf viele andere Erscheinungen anwendbar sei : Wenn man eine an sich langsame Reaction veranlafst durch Mitwirkung eines Hülfsvorgangs, der für sich eine grofse Wärmemenge entbindet, so wird die Reaction beschleunigt. Es verhält sich so, wie wenn man die Temperatur des ganzen Systems erhöht hätte; vielleicht findet diese Temperaturerhöhung wirklich statt bei der Berührung der einwirkenden Moleküle, aber ohne merklich zu werden, weil sie sich sogleich durch Strahlung oder anderswie vertheilt. Es sei auf ein entsprechendes Beispiel aus der Geschichte der Aether hingewiesen : Die Bildung des Essigäthers durch unmittelbare Einwirkung seiner Componenten geht sehr langsam vor sich, während diejenige des Salpetersäureäthers sich fast augenblicklich in der Kälte vollzieht, wenn man secundäre Reactionen vorsichtig vermeidet. Aber mit Alkohol und Essigsäure allein entspricht die in's Spiel kommende Energie — 2000 cal, dagegen mit Salpetersäure und Alkohol allein + 6200. Die gegebene

Erklärung der Hülfsrolle der Chlorwasserstoffsäure bei der Aetherification findet in gleicher Weise Anwendung auf jede Säure, welche bei der Bildung von Hydraten oder Alkoholaten eine grofse Wärmemenge entbindet, wie die Schwefelsäure und ebenso die Salpetersäure, welche eine reichliche Bildung von Essigäther veranlafst ohne merkliche Oxydation. Eine gleiche Deutung zeigt, warum eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure Nitro- und nicht Sulfoderivate giebt. So z. B. hat man für die Bildung der Benzolsulfosäure :

$$C_6H_6 + SO_4H_2 = C_6H_6SO_3 + H_2O \ldots + 14400 + \alpha,$$

wobei α die Lösungswärme der Benzolsulfosäure in Wasser bedeutet, welche einige Wärmeeinheiten nicht übersteigen wird; und für die Bildung des Nitrobenzols :

$$C_6H_6 + NO_3H = C_6H_5NO_2 + H_2O \ldots + 36600.$$

Der Ueberschufs 22200 — α ist sehr grofs und würde weder durch den Unterschied der Wärmeentwicklungen bei der Vereinigung von H_2O mit der überschüssigen Salpeterschwefelsäure, noch durch den Unterschied der Lösungswärmen des Nitrobenzols und der Benzolsulfosäure in der gleichen Flüssigkeit aufgehoben werden. Sonach ist die Nothwendigkeit der Bildung des Nitroderivats zu Ungunsten des Sulfoderivats eine Folge der allgemeinen Grundsätze der Thermochemie.

Berthelot (1) hat auch den *Einflufs der Metallchloride auf die Aetherification* untersucht. 100 Gew.-Thl. absoluter Alkohol des Handels und 62,5 Gew.-Thl. Essigsäure, also nahezu $C_2H_4O_2 + 2\,C_2H_6O$ wurden in Flaschen mit eingeriebenen Stöpseln mit je 5 g der Chloride von Natrium, Kalium, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Zink, Kupfer und Aluminium zusammengebracht, wenn letztere unlöslich waren häufig geschüttelt und von Zeit zu Zeit die freie Essigsäure bestimmt. Aus den gefundenen Zahlenwerthen für die Procente der ätherificirten Säure schliefst Berthelot, dafs die Gegenwart kleiner

(1) Ann. chim. phys. (5) 15, 238 bis 240.

Mengen von **Chloriden** die Aetherbildung um so mehr beschleunigt, je **leichter** sich das Chlorid zersetzt, sei es durch das Wasser unter Bildung von Chlorwasserstoff und Oxychlorid, sei es durch die Essigsäure unter Bildung von Chlorwasserstoff und saurem Acetat. Demnach scheint die Beschleunigung abzuhängen von dem Betrag des in Freiheit gesetzten Chlorwasserstoffs. Die Grenze der Aetherbildung scheint nicht merklich abgeändert zu werden, jedenfalls nicht mehr als diefs durch die Gegenwart kleiner Mengen von Chlorwasserstoff geschieht.

W. Müller-Erzbach (1) hat nachgewiesen, dafs dem *Chlorcalcium* das von ihm *gebundene Wasser* durch *Aetznatron* vermöge ungleicher Spannkraft entzogen werden kann. Zwei Glasröhren mit starrem wasserhaltigem Aetznatron und starrem wasserhaltigem Chlorcalcium waren unter sich in Communication, aber gegen die Luft durch eine Quecksilbersäule abgesperrt bei einer zwischen 13° und 20° schwankenden Temperatur. Dabei verlor die Chlorcalciumröhre in 2 Monaten 15 mg, während die Aetznatronröhre eine Zunahme von 16 mg zeigte. Hiernach würde ein vollständiges *Trocknen der Gase* durch Chlorcalcium nicht zu erreichen sein.

Berthelot (2) macht darauf aufmerksam, dafs bei den Versuchen von Pictet (3) über die Verflüssigung von Sauerstoff und von Wasserstoff die Zersetzung des Kaliumchlorats in Chlorkalium und Sauerstoff

$ClO_3K = KCl + 3\,O \ldots + 11000$ cal (bei gewöhnlicher Temperatur)

durch einen Druck von 320 atm nicht aufhört, und ebensowenig die Umsetzung des Kaliumformiats durch Kali in Kaliumcarbonat und Wasserstoff

$CHKO_2 + KHO = CO_3K_2 + H_2 \ldots + 18400$ cal (bei gewöhnlicher Temperatur)

durch den Druck von über 600 atm. Mit *Wärmeentbindung* verknüpfte *Vorgänge* beharren also *bei jedem Druck*. Jedoch ist

(1) Ber. 1878, 409. — (2) Ann. chim. phys. [5] 15, 149 bis 150; Phil. Mag. [5] 7, 70. — (3) JB. f. 1877, 69, 70 und dieser Ber. bei Gasen.

eine Aenderung der Geschwindigkeit wahrscheinlich und vielleicht auch der Umsetzungstemperatur.

J. J. Hood (1) hat Untersuchungen über die *Gesetze der chemischen Vorgänge* begonnen. Derselbe setzt zwei Körper in Lösung voraus, welche fähig sind unter Bildung inactiver Verbindungen auf einander einzuwirken, so dafs die stattfindende Einwirkung abhängt von der Zeit und der zu jederzeit rückständigen Menge der activen Körper, und nimmt ferner an, dafs der Betrag der Umsetzung in einem unendlich kleinen Zeitraum proportional ist mit dem Product der zu dieser Zeit verbleibenden activen Körper. Sind weiter die vorhandenen Mengen A und B der einwirkenden Körper *äquivalent*, d. h. sind dieselben gerade ausreichend, um sich gegenseitig inactiv zu machen, haben in der Zeit t die Mengen α und β sich bereits umgesetzt und setzt man die rückständige Menge $A - \alpha = y$, so gelangt Hood zu der Gleichung $y (a + t) = b$, welche eine gleichseitige Hyperbel mit der t-Axe als Asymptote darstellt. Die für die Versuche angewandten activen Körper waren eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer unbestimmten Menge Schwefelsäure und eine Lösung von chlorsaurem Kali von bekanntem Gehalt. Das Mengenverhältnifs von Eisen in der Oxydulform und von chlorsaurem Kali entsprach der Gleichung $KClO_3 + 6 FeO = KCl + 3 Fe_2O_3$. Für den Versuch 1, dessen Einzelergebnisse nachstehend mitgetheilt sind, wurden genommen: 100 ccm Eisenoxydulsulfatlösung, enthaltend 0,5772 g Eisen in der Oxydulform mit einer unbestimmten Menge Schwefelsäure; 10 ccm Kaliumchlorat, enthaltend 0,2104 g; 200 ccm Wasser: Gesammtvolum 210 ccm. Die einzelnen Lösungen wurden in ein Wasserbad gesenkt bis zur Annahme der gewünschten Temperatur, die Eisenlösung in das Wasser und dann hierzu die Kaliumchloratlösung gegossen unter gutem Umschütteln. Nach gewissen Zeiten wurden je 10 ccm rasch herausgenommen, in etwa 20 ccm Wasser gegossen und das verbliebene Eisenoxydul

(1) Phil. Mag. [5] 6, 371 bis 383.

bestimmt durch eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat, deren Gehalt nicht festgestellt zu werden brauchte, weil die Versuche nur relative sind. In der nachfolgenden Zusammenstellung sind die Zahlen unter „berechnetes Permanganat“ nach der Theorie berechnet aus den beobachteten Zeiten und diejenigen unter „berechnete Zeit“ aus dem gefundenen Permanganat; das „gefundene Permanganat“, oder y, bezeichnet die Anzahl der Cubikcentimeter, welche für 10 ccm der der Untersuchung unterworfenen Lösung erfordert werden. Aus den beiden ersten Beobachtungen berechnen sich für die Gleichung $y(a + t) = b$ die Constanten $a = 133,84$ und $b = 1338,4$.

Temperatur 16° :

Permanganat, ccm		Zeit, Minuten	
gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
10		0	
8,70		20	
7,67	7,69	40	40,7
6,80	6,79	63	63
5,57	5,58	106	106,4
4,87	4,84	142,4	141
4,43	4,40	170	168,3
3,82	3,81	217	216,5
3,50	3,50	248,5	248,6
3,26	3,24	279	276,7
3,01	3,02	309,5	310,8
2,84	2,81	342	337,4
2,49	2,47	406	403,7
2,06	2,04	520,5	515,9
1,80	1,75	628	609,7
1,77	1,73	639	622,3.

Hood giebt noch weitere Versuchsreihen mit Lösungen von verschiedener Concentration und entwickelt dann die Form der Gleichung für den chemischen Vorgang bei einem *Ueberschufs* eines der activen Körper, wenn das überschüssige B ausreicht, um auf den n-fachen Betrag des vorhandenen A einzuwirken. Er findet die theoretischen Resultate durch den obigen entsprechende Versuche mit Eisenoxydulsulfat und Kaliumchlorat

bestätigt. Bezüglich des *Einflusses der Temperatur*, welche aber nur von 18° bis 22° sich änderte, scheinen nach Hood die Beobachtungen darauf hinzuweisen, dafs das Verhältnifs der Umsetzung sich ändert wie das Quadrat der Temperatur vom Nullpunkt.

A. Ditte (1) theilt Versuche mit bezüglich der *Zersetzung der Metallsalze* und der *Umkehrung von Reactionen* bei Gegenwart von Wasser. Für verschiedene Temperaturen und Mengenverhältnisse wurde der nach einiger Zeit eingetretene Gleichgewichtszustand erforscht zwischen den reagirenden Körpern : Bleisulfat und Salzsäure, Schwefelsäure und Bleichlorid; Bleisulfat und Bromwasserstoff, Schwefelsäure und Bleibromid; Bleisulfat und Jodwasserstoff, Schwefelsäure und Bleijodid; Bleisulfat und Fluorwasserstoff; Bleisulfat und Chlornatrium, Natriumsulfat und Bleichlorid; Bleisulfat und Chlorkalium, Kaliumsulfat und Bleichlorid; Bleisulfat und Chlorammonium, Ammoniumsulfat und Bleichlorid; Bleisulfat und Bromkalium, Kaliumsulfat und Bromblei; Zinksulfat und Bleibromid, Zinkbromid und Bleisulfat; Bleisulfat und Kaliumjodid, Kaliumsulfat und Bleijodid; Magnesiumsulfat und Bleijodid, Magnesiumjodid und Bleisulfat; Fluorkalium und Bleisulfat, Kaliumsulfat und Fluorblei; Bleisulfat und Cyankalium, Kaliumsulfat und Cyanblei; Bleisulfat und Alkalicarbonate; Bleisulfat und Kaliumchlorat, Kaliumsulfat und Bleichlorat; Bleisulfat und Ammoniak; Bleisulfat und Salpetersäure; Bleisulfat und Borsäure. Aus den von den Mengenverhältnissen und der Temperatur abhängigen Einzelresultaten sind für jede Umsetzung und ihre Umkehrung die Curven construirt worden. Der ersterwähnte Vorgang zwischen Bleisulfat und Chlorwasserstoff und zwischen Schwefelsäure und Bleichlorid wurde gemäfs den einzelnen Beobachtungen durch nachstehende Gleichungen dargestellt. Eine Flüssigkeit enthalte A Proc. Chlorwasserstoff, t sei die Temperatur, y die Schwefelsäuremenge nach hergestelltem Gleichgewicht, x die Menge des frei gebliebenen

(1) Ann. chim. phys. [5] 14, 190 bis 288.

Chlorwasserstoffs; so hat man $x = A - y \frac{36,5}{40} = A - 0,912\,y$. Enthält dagegen die anfängliche Flüssigkeit B Proc. Schwefelsäure bei t^0 und ist x das Gewicht des nachher gefundenen freien Chlorwasserstoffs und y der frei gebliebenen Schwefelsäure; so hat man $y = B - x \frac{40}{36,5} = B - 1,096\,x$. Enthalten die beiden Flüssigkeiten äquivalente Mengen der beiden Säuren, so ist $B = 1,096\,A$, wonach $y = 1,096\,(A - x)$; ferner ist $\frac{y}{1,096} = 0,912\,y = A - x$, wonach $x = A - 0,912\,y$. — Der Umstand, daſs das Bleisulfat durch die untersuchten Verbindungen und vermuthlich durch viele andere, angegriffen wird, läſst die *Bestimmung des Blei's als Sulfat* nur unter ganz ausnahmsweisen Umständen genau erscheinen.

Wocikoff und Potilitzin (1) besprachen die *Reactionen*, welche unter dem Einfluſs der *dunklen Entladung* vor sich gehen. Dieselben heben die günstigen Bedingungen für die Bildung von unter Wärmeabsorption entstehenden Verbindungen hervor, welche die Einwirkung des elektrischen Funkens und insbesondere der dunklen Entladung bietet, bei der noch eine geringere Anzahl von Molekülen auf einmal und auſserdem in kaltem Medium erhitzt wird. Der Funken wird die Bildung derjenigen Verbindungen hervorrufen, deren Dissociationsperiode innerhalb hoher Temperaturen liegt, wie z. B. C_2H_2 und dessen noch weniger gesättigten Condensationsproducte. Unter dem Einfluſs der dunklen Entladung werden hingegen Verbindungen erzeugt, deren Dissociationsperiode bei niedrigeren Temperaturen beginnt, z. B. complicirte Condensationsproducte und complicirte Stickstoffverbindungen. Und in der That werden diese Schluſsfolgerungen wie auch die Ansicht, daſs Elektricität wie Wärme wirkt, durch einen Vergleich der Reactionsproducte, welche unter dem Einflusse der Entladung entstehen, mit denen, welche auf pyroge-

(1) Ber. 1878, 1261 (Corresp.).

netischem Wege gebildet werden, bestätigt. So liefert C_2H_2 in Weifsgluth weniger gesättigte Verbindungen und zersetzt sich zum Theil in C und H. Dasselbe findet unter dem Einflusse des Funkens statt. Rothgluth und dunkle Rothgluth verwandeln C_2H_2 nur in verschieden gesättigte Condensationsproducte und H, wobei mit zunehmender Temperatur der Sättigungsgrad dieser Derivate abnimmt. Eine ähnliche stufenartige Zersetzung und Condensation im Moment der Ausscheidung findet auch nach Versuchen von Berthelot (1) bei der dunklen Entladung statt. Die Analogie zwischen der Wirkung der Wärme und der Elektricität tritt noch deutlicher hervor, wenn man die Reaction beim Erwärmen und gleichzeitigen Abkühlen, d. h. unter Bedingungen leitet, unter welchen die Entladung vor sich geht. So hat Hautefeuille beim Durchleiten des Sauerstoffs durch Deville's Röhre (chaude et froide) Ozon und der Autor (der Vortragende Mendelejeff oder die Obigen?) beim Durchleiten der von Stickstoffverbindungen gereinigten Luft durch dieselbe, Verbindungen des Sauerstoffs mit Stickstoff erhalten.

P. Perotti (2) beschreibt Vorrichtungen, um die Bestandtheile von *explosiven Gasgemischen ohne Explosion* in beliebiger Zeitdauer zur *Verbindung* gelangen zu lassen. Das eine dieser Mittel besteht in dunklen Entladungen bei allmählich wechselnder Stromintensität. Ein zweites besteht in der Einlöthung eines kleinen dünnen Platinblechs in die Wölbung der Glasröhre, welches erwärmt wird in der Nähe des Focus eines durch einen Hohlspiegel oder durch eine Linse gesammelten Strahlenkegels. Chlorwasserstoffknallgas verbindet sich ohne Explosion zu Salzsäure, wenn es unter einer mindestens 10 cm dicken Schicht von concentrirter Alaunlösung dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird.

E. v. Meyer (3) hat weitere (4) Versuche über die *un-*

(1) JB. f. 1876, 182. Bezüglich chemischer Wirkungen der elektrischen Ausströmung oder dunklen Elektrisation siehe auch JB. f. 1878, 118; f. 1872, 126. — (2) Ber. 1878, 1691 (Corresp.) aus Lycealprogramm von Cagliari. — (3) J. pr. Chem. [2] **18**, 290. — (4) JB. f. 1874, 49.

vollkommene *Verbrennung von Wasserstoff-Kohlenoxydgemischen* angestellt. Dieselben wurden mit feuchten Gasen ausgeführt und zeigen, dafs sich wohl die Verhältnisse von Wasserdampf zu Kohlensäure ganzen Zahlen nähern; aber es geht aus ihnen auch mit ziemlicher Sicherheit hervor, dafs von einer sprungweisen Aenderung oder einer längeren Constanz jener Verhältnisse nichts zu merken ist, wie auch Horstmann (1) durch eine ausführliche Untersuchung nachgewiesen hat. Weil Meyer's (2) Versuche, sowie die Bunsen's (3) fragmentarisch geblieben seien, so seien die aus denselben gezogenen Schlüsse nicht zutreffend gewesen. Bunsen (4) hat Seine Versuche unter wenig geänderten Bedingungen wiederholt und ist zu dem Ergebnifs gelangt, dafs bei stetig abnehmendem Kohlenoxydgehalt des Gasgemisches das Verhältnifs zwischen Wasserdampf und Kohlensäure nicht sprungweise, sondern stetig wächst. Bunsen nimmt an, dafs das Statthaben der von Ihm (5) beobachteten einfachen Verhältnisse in einem Zusammentreffen zufälliger Umstände zu suchen ist. Meyer fand ferner, dafs das in flüssiger Form vorhandene Wasser keinen merklichen Einflufs auf den Verbrennungsprocefs ausübt, während nach Horstmann (6) das Verhältnifs der zur Verbrennung gelangten Gase sich erheblich ändert, je nachdem dieselben feucht oder trocken verpufft werden. Auch fand Meyer durch einige Versuchsreihen über den Einflufs des Stickstoffs auf das Verhältnifs des verbrennenden Wasserstoffs und Kohlenoxyds Seine (7) frühere Beobachtung, dafs durch Zusatz von Stickstoff mehr Kohlenoxyd und weniger Wasserstoff verbrenne, in vollstem Umfange bestätigt.

D. Gernez (8) kommt auf die Analogien zurück (9) zwischen der *Gasentwicklung aus übersättigten Lösungen*, der *Zersetzung explosiver Körper* und dem *Sieden überhitzter Flüssig-*

(1) JB. f. 1877, 22. — (2) JB. f. 1874, 49. — (3) JB. f. 1867, 89. — (4) Gasometrische Methoden, 2. Auflage, S. 358. — (5) JB. f. 1867, 89. — (6) JB. f. 1877, 28. — (7) JB. f. 1874, 51, 53. — (8) Compt. rend. 86, 1549; Chem. Centr. 1878, 713. — (9) JB. f. 1875, 45; f. 1866, 55; (f. 1874, 14; f. 1876, 35).

keiten. Die genannten Erscheinungen können auch *durch eine schwingende Bewegung* bewirkt werden. Bringt man das nach JB. f. 1875, 45 hergerichtete Glasrohr mit salpetriger Säure und überlagernder Flüssigkeit in Längsschwingungen durch heftiges Reiben der unteren Mitte bis zur Mittheilung eines intensiven Klangs, so wird die Flüssigkeit plötzlich auf mehrere Meter emporgeschleudert unter allen Anzeichen einer wahren Explosion. Die salpetrige Säure zersetzt sich dabei in Stickstoffdioxyd und Salpetersäure und zwar besonders heftig, wenn die mitgetheiltem schwingende Bewegung so stark ist, dafs die Flüssigkeitssäule an vielen Punkten zerrissen wird, wodurch zahlreiche freie Oberflächen entstehen, von denen aus die Zersetzung sich vollzieht. Dazu kommt noch, dafs die salpetrige Säure nach Untersuchungen von Berthelot sich unter Wärmeentbindung zersetzt. — Die überhitzten Flüssigkeiten kommen ebenfalls in's Sieden unter dem Einflufs einer schwingenden Bewegung. Am besten eignet sich zu dem Versuch das bei — 23° siedende Methylchlorid, welches man nach C. Vincent (1) leicht herstellen und handhaben kann. Füllt man dasselbe in eine sorgfältig gereinigte Röhre, so verdichtet sich die atmosphärische Feuchtigkeit auf der Oberfläche und bildet eine Schicht von Reif, welcher nach und nach schmilzt. Läfst man dann die Röhre schwingen, so entsteht ein äufserst lebhaftes Sieden. Dasselbe hört aber bald auf, weil die plötzliche Umwandlung in Dampf viel Wärme verbraucht und dadurch den nicht verdampften Theil der Flüssigkeit bis in die Nähe des normalen Siedepunkts abkühlt.

Nach W. Durham (2) sind chemische Verbindungen, Lösungen und Suspension Aeufserungen der nämlichen Kraft und nur dem Grade nach verschieden.

B. C. Brodie (3) betrachtet die Leichtigkeit der Erzeugung

(1) JB. f. 1877, 398. — (2) Chem. News 37, 47. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 27, 51.

chemischer Verbindungen auf Grundlage Seiner (1) eigenthümlichen chemischen Theorie.

Fr. Mohr (2) weist in einer Notiz über die Natur der *Anziehungskraft* oder Gravitation darauf hin, dafs Er (3) die lockere Erfüllung des Weltraums mit Materie für die Bedingung der Anziehung erklärt habe. Selbst der Geruch mancher nicht flüchtiger Stoffe, wie Zinn, Aetzkali u. a. lasse vermuthen, dafs nicht stoffliche Ausflüsse, sondern nur Bewegungen die Geruchsnerven afficiren.

J. W. Gibbs (4) giebt theoretische Entwicklungen in mathematischer Form über das *Gleichgewicht ungleichartiger Substanzen*. Dieselben beruhen auf dem Grundsatz, dafs ein isolirtes materielles System sich im Zustande des Gleichgewichts befindet, wenn die Entropie (5) des Systems ein Maximum erreicht hat (6).

W. C. Wittwer (7) erörtert die Bedingungen der *Aggregatzustandsveränderung* im Anschlufs an Seine (8) früher gegebenen Anschauungen über das Wesen der Wärme.

Fr. Kick (9) beobachtete *Constanz der Dichte* bei allmählicher Formänderung fester Körper durch Druck. Die an einem Bleicylinder angestellten Versuche gestatten immerhin den Schlufs, dafs man Schläge anwenden mufs, wenn man Metalle verdichten will, dafs diefs aber durch ruhigen Druck nicht zu erreichen ist oder erst bei ganz riesigen Pressungen, verbunden mit Vorrichtungen, welche den freien Flufs verhindern. Wenn man bei verhältnifsmäfsig geringen Pressungen zuweilen Verdichtungen nachweisen kann, so rührt diefs daher, dafs man in den Metallen vorhandene Hohlräume durch den Flufs des Materials ausfüllt.

W. A. Tilden (10) rügt den Mangel an Uebereinstimmung

(1) JB. f. 1867, 29; f. 1868, 6; f. 1876, 9. — (2) Gaea, **14**, 497. — (3) Geschichte der Erde 1866, S. 4. — (4) Sill. Am. J. [3] **16**, 441 bis 458. (5) Vgl. JB. f. 1873, 115. — (6) Vgl. auch die Anwendung des Grundsatzes der gröfsten Arbeit auf chemische Vorgänge, JB. f. 1875, 98; f. 1877, 88. — (7) Zeitschr. f. Math. u. Phys. **22**, 286 bis 307. — (8) JB. f. 1872, 61. — (9) Dingl. pol. J. **229**, 559 aus den techn. Blättern 1878, 88. — (10) Chem. News **38**, 300.

und Vollständigkeit bei den Angaben über *specifisches Gewicht*. Zur Abhülfe schlägt Er folgendes Verfahren vor : Man füllt das Fläschchen oder die Röhre (1) zur Bestimmung des spec. Gewichts mit Wasser bei 4^0 und verzeichnet das Resultat ein für alle Mal. Man hat dann nicht nur das Gewicht des Wassers von 4^0, sondern auch den Inhalt des Gefäfses in ccm. Hiernach berechnet sich der Inhalt bei irgend einer anderen Temperatur nach der wohlbekannten Formel $V = v(1 + kt)$, worin der Ausdehnungscoëfficient des Glases $k = 0{,}000026$ und t der Unterschied der Temperatur von 4^0. Hiernach kann eine Tabelle der Werthe entworfen und mit dem Gefäfs aufbewahrt werden.

W. Wedding (2) empfiehlt zur *Ermittelung des spec. Gewichts fester Körper* ein stählernes cylindrisches Gefäfs mit Deckel, der mit seinem übergreifenden Rande mittels des daran befindlichen feinen Gewindes auf und nieder geschraubt werden kann. Der Deckel trägt an seiner Unterfläche einen genau in den Cylinder passenden Kolben aus Hartgummi, der unten konisch ausgedreht ist und nach oben durch den Deckel in ein sehr enges Glasrohr ausläuft, in welchem die in dem Cylinder befindliche Flüssigkeit bis zu einer daran befindlichen Marke aufsteigt durch eine gewisse Zahl von Umdrehungen des Deckels. Der Unterschied der Umdrehungszahlen vor und nach Einführung des festen Körpers giebt durch Multiplication mit der constanten Anzahl von cmm Inhalt, welche einer Umdrehung entspricht, das Volum des zu untersuchenden Körpers.

F. Pisani (3) beschreibt eine auch bei Reisen bequeme Vorrichtung zur annähernden *Bestimmung der Dichte* von Mineralien.

P. Casamajor (4) spricht über *Aräometer* und über die Richtigstellung der Angaben graduirter Glasgefäfse und Aräometer von 4^0 bis 45^0.

(1) H. Sprengel, JB. f. 1873, 27. — (2) Dingl. pol. J. **229**, 50 aus Verh. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleifses 1878, 104. — (3) Compt. rend. **86**, 350; im Ausz. Chem. Centr. 1878, 225; Zeitschr. Kryst. **2**, 105. — (4) Chem. News **37**, 241, 267; **38**, 2, 157, 171.

F. W. Clarke (1) hat die Bestimmungen von *spec. Gewichten* fortgesetzt (2). Für *Quecksilbercyanid* und einige seiner Doppelverbindungen: $HgCy_2$ 4,0262 bei 12°, W. H. Creighton; 4,0026 bei 22,2°, E. F. Wittmann; 4,0036 bei 14,2°, Clarke; $HgCy_2$, HgO 4,437 bei 19,2°, Creighton; 4,428 und 4,419 bei 23,2°, Clarke; $HgCy_2$, $HgCl_2$ 4,531 bei 21,7° und 4,514 bei 26°, Wittmann; 2 KCy, $HgCy_2$ 2,4470 bei 21,29. 2,4620 bei 21,5; 2,4551 bei 24°, Creighton; *Quecksilberbromid* = $HgBr_2$ 5,7461 bei 18° und 5,7298 bei 16°, M. Beamer; $HgBr_2$, KBr 4,412 bei 17,2°; 4,419 bei 24,5°; 4,3996 bei 20,5°; $HgBr_2$, KBr, H_2O 3,865 zwischen 20 und 24°, Beamer; das merkwürdige Doppelsalz $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $HgCl_2$, H_2O 3,329 bei 21°, Beamer. Frl. B. E. Owens untersuchte *Quecksilberjodid* und einige Doppelsalze: HgJ_2 6,231 zwischen 10 und 19°; 2(KJ, HgJ_2), 3 H_2O 4,289 bei 23,5° und 4,254 bei 22°; $N(CH_3)_4J$, HgJ_2 3,968 bis 4,003 zwischen 23,2 und 24°; *Tetramethylammoniumjodid* selbst, gut krystallisirt, 1,827 bei 17° und 1,831 bei 19,5°. W. Knight untersuchte *Cadmiumchlorid* und einige seiner *Doppelsalze*; Er fand für $CdCl_2$ 3,938 bei 23°; für $CdCl_2$, 2 H_2O 3,339 bei 18,2°; 3,320 bei 23,2°; 3,314 bei 23,6°; für 2 $ClCl_2$, S_2Cl_2, 7 H_2O in schönen Krystallen 2,718 bei 24°; für $CdCl_2$, $BaCl_2$, 4 H_2O 2,952 bei 24,5° und 2,966 bei 25,2°. E. P. Bishop fand für *Kaliummethyldisulfocarbonat* KCH_3COS_2 1,7002 und 1,6754 bei 15,2°. Für *Kaliumäthyldisulfocarbonat* fand Frl. H. Stallo 1,5564 bei 18,2° und 1,5576 bei 21,5° und J. P. Geppert 1,558 bei 21°; Frl. Stallo für *Kaliumisobutyldisulfocarbonat* 1,3713 bei 15° und 1,3832 bei 14,5°. Frl. Stallo fand für folgende ameisens. Verbindungen, welche mit 2 H_2O, und essigs. Verbindungen, welche mit 4 H_2O krystallisiren: ameisens. Kobalt 2,1286 bei 22° und 2,1080 bei 20,2°; ameisens. Nickel 2,1547 bei 20,2°; essigs. Kobalt 1,7031 bei 15,7° und 1,7043 bei 18,7; essigs. Nickel 1,7443 bei 15,7° und 1,7346 bei 17,2°. Geppert fand

(1) Sill. Am. J. [3] **16**, 401; Ber. 1878, 1504; Chem. News **38**, 214. — (2) JB. f. 1877, 43.

für *äthylschwefels. Baryum* 2,080 bei 21,7; 2,0714 bei 22,6°; für *propylschwefels. Baryum* 1,839 und 1,844 bei 20,5°; W. H. Schuermann für *isobutylschwefels. Baryum* 1,778 bei 21,2° und 1,743 bei 24,2°; J. Whetstone für *amylschwefels. Baryum* 1,623 bei 21,2° und 1,632 bei 22°. Die Molekularvolume dieser Salze der Xanthonsäurereihe zeigen annähernd gleiche Unterschiede, im Mittel von 16,5 für jede CH_2-Gruppe. Clarke selbst fand für *Kaliumchloroplatinit* $PtCl_2$, 2KCl 3,2909 bei 21° und 3,3056 bei 20,3°; für *Tellursäure* krystallisirt H_2TeO_4, $2H_2O$ 2,9999 bei 25,5° und 2,9649 bei 26,5°; für Tellursäure H_2TeO_4 3,425 bei 18,8°; 3,458 bei 19,1°; 3,440 bei 19,2°; für *tellurs. Ammoniak* $(NH_4)_2TeO_4$ 3,024 bei 24,5° und 3,012 bei 25°; für *tellurs. Thallium*, Niederschlag durch Vermischen der Lösungen von tellurs. Ammoniak und salpeters. Thallium: bei 100° getrocknet 5,687 bei 22° und 5,712 bei 20°; mit Verlust von 1,46 Proc. Wasser auf ungefähr 180° erhitzt 6,742 bei 16° und 6,760 bei 17,5°.

R. Hermann (1) betrachtet in fortgesetzten (2) Untersuchungen über die *Atomvolume und spec. Gewichte organischer Verbindungen* einige Ketone, die Aldehyde, die Atomvolume der in den organischen Verbindungen enthaltenen Elemente, sowie die verschiedene Werthigkeit des Kohlenstoffs, die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe und einige ihrer Drivate, die Acetylenkohlenwasserstoffe und ihre Derivate (aromatische Verbindungen), die isomeren Alkohole und einige Derivate und stellt in nachträglichen Bemerkungen einige allgemeinere Ergebnisse und Folgerungen zusammen.

H. Schröder (3) setzt Seine (4) Beiträge zum *Sterengesetz* fort. Er betrachtet die Quecksilberverbindungen, die Manganoxyde und Silicate, die Sulfurete und Arsenide, die Bleistere

(1) J. pr. Chem. [2] **17**, 49 bis 68, 289 bis 306. — (2) JB. f. 1876, 17. — (3) Ber. 1878, 1109, 1111, 1142, 2017, 2128. Andere einschlägige Mittheilungen finden sich in Ann. Phys. [2] **4**, 435 bis 460 und Ann. Chem. **192**, 295 bis 304. — (4) JB. f. 1876, 19, wo das Citat: Ber. 1878, 1888 fehlt; f. 1877, 40.

und Kaliumstere, die Baryum- und Strontiumstere, die Ammonium- und Thalliumstere.

G. Nares (1) theilt Beobachtungen von E. L. Moss über arctisches Seewasser und Eis mit, welche besonders in einer Zusammenstellung des Chlorgehalts und des spec. Gewichts des Seewassers verschiedener Breiten sowie des von verschiedenen Eisorten gelieferten Wassers niedergelegt sind.

J. Meyer (2) stellt die Dichtigkeiten der Gemische von *Wasser mit Schwefelsäure, Alkohol und Essigsäure* zusammen und schliefst daraus, dafs, wenn man künftig die Eigenschaften zweier in allen Verhältnissen mischbarer Körper studirt und die Verhältnisse bestimmen will, unter welchen Verbindungen stattfinden, man nur eine gewisse Anzahl genau gemessener Mischungen herzustellen und deren Volumverhältnisse als Abscissen und deren Dichtigkeiten als Ordinaten aufzutragen braucht. Schon aus einer Zeichnung, die sich nur auf eine beschränkte Anzahl von Versuchen stützt, kann man ersehen, zwischen welchen Grenzen man die Versuche zu vervielfältigen hat, um die Berührungspunkte der verschiedenen zuerst vermutheten geraden Linien festzustellen. Sobald man die Verbindungen einmal bestimmt hat, braucht man die Versuche nicht weiter auszudehnen, um eine grofse Genauigkeit zu erlangen, da man für die dazwischen liegenden Punkte entweder Berechnungen anstellen, oder die gesuchte Dichtigkeit von der Zeichnung ablesen kann.

W. Ostwald (3) veröffentlicht weitere (4) *volumchemische* und *optisch-chemische* Studien. Er theilt zahlreiche Bestimmungen der *Volumänderungen bei der Neutralisation* der drei Basen *Kali*, *Natron* und *Ammoniak* durch eine gröfsere Anzahl von Säuren mit und beobachtete zugleich die Aenderungen der Brechungscoëfficienten der wässerigen Lösungen. Die Volumänderungen und die Aenderungen des Brechungscoëfficienten verlaufen vollständig analog (mit umgekehrtem Vor-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 544 bis 559. — (2) Dingl. pol. J. **228**, 566 aus Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1878, S. 152. — (3) J. pr. Chem. [2] **18**, 328 bis 371. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 28; f. 1876, 28.

zeichen). Eine vollständige Proportionalität der entsprechenden Werthe findet indessen nicht statt. Es weist dieses darauf hin, dafs die Constanz des specifischen Brechungsvermögens keine vollkommene ist, insbesondere wo es sich um chemische Aenderungen handelt; eine Thatsache, die sich auch aus Landolt's Arbeiten ergiebt. Vergleicht man die Werthe, welche dieselbe Säure mit verschiedenen Basen giebt, so findet man sie (auf die optischen Versuche Bezügliches ist in eckige Klammern geschlossen) für Kali und Natron stets positiv [negativ], für Ammoniak stets negativ [positiv]; die erteren sind nahezu gleich, nur zeigt das Natron durchgängig kleinere Zahlen. Die Brechungscoëfficienten äquivalenter Kali-, Natron- und Ammoniaksalzlösungen sind fast gleich. Die Differenzen der zu derselben Säure und verschiedenen Basen gehörigen Zahlen sind von Säure zu Säure nahezu constant. Ebenso ergeben sich solche auch bei Betrachtung derselben Basis und verschiedener Säuren. Solche Regelmäfsigkeiten, die sich auch in dem von Valson (1) aufgestellten Gesetz der Moduln ausdrücken, erhält man als unmittelbare Folge der Annahme, dafs die durch den Verbindungsvorgang veranlafste Aenderung der physikalischen Eigenschaften einen constanten Werth hat für jeden Bestandtheil, der in die Verbindung tritt, und also unabhängig ist von den anderen Bestandtheilen, mit denen der erste sich verbindet. Die nachfolgende Tabelle enthält die bei Berechnung (2) der Theilungsversuche erhaltenen Resultate. Es wirkte immer ein Aequivalent der zweitgenannten freien Säure auf ein Aequivalent neutralen Salzes der erstgenannten Säure. Die drei Columnen enthalten die Procente der von der zweitgenannten Säure der ersten entzogenen Basis.

(1) JB. f. 1871, 58; auch f. 1870, 42. — (2) Siehe JB. f. 1877, 28.

		Kali	Natron	Ammoniak	Mittel
1. Dichloressigsäure	: Salpetersäure	77	77	75	76
2. Dichloressigsäure	: Salzsäure	74	75	73	74
3. Dichloressigsäure	: Trichloressigsäure	72	71	71	71
4. Dichloressigsäure	: Milchsäure	8	9	11	9
5. Monochloressigsäure	: Trichloressigsäure	92	92	92	92
6. Ameisensäure	: Trichloressigsäure	97	96	97	97
7. Ameisensäure	: Milchsäure	48	46	48	46
8. Ameisensäure	: Essigsäure	25	23	23	24
9. Ameisensäure	: Buttersäure	21	21	19	20
10. Ameisensäure	: Isobuttersäure	19	19	18	19
11. Buttersäure	: Essigsäure	54	52	53	53
12. Isobuttersäure	: Essigsäure	56	51	58	58
13. Propionsäure	: Ameisensäure	78	80	79	79
14. Glycolsäure	: Ameisensäure	43	44	45	44.

Aus den vorstehenden Mittelwerthen berechnen sich folgende Werthe für die relative Affinität der Säuren gegenüber einer Base:

Affinitätstabelle:

Salpetersäure	100
Salzsäure	98
Trichloressigsäure	80
Dichloressigsäure	33
Monochloressigsäure	7,0
Glycolsäure	5,0
Ameisensäure	3,9
Milchsäure	3,3
Essigsäure	1,23
Propionsäure	1,04
Buttersäure	0,98
Isobuttersäure	0,92.

Tj. Moddermann (1) hebt in einer theoretischen Betrachtung über den Zusammenhang von *specifischem Volum* und *chemischer Structur* (Atomverkettung) hervor, dafs eine vermeintliche Abhängigkeit des specifischen Volums der Elemente in chemischen Verbindungen von der Art ihrer Verkettung nicht

(1) Maandblad voor natuurwetenschappen, 1877, Nr. 1.

besteht, dafs man, obschon dem Schwefel, Sauerstoff und Phosphor (1) diefsbezüglich mit Glück verschiedene Werthe gegeben wurden, doch für den Kohlenstoff solche nicht zutreffend hat annehmen können und auch für den Stickstoff ähnliche Unzulänglichkeiten gelten, namentlich in Bezug auf die Salpetersäure-Aether und die isomeren Nitroverbindungen der Fettreihe.

Plettner (2) beschreibt eine einfache Vorrichtung zur *Bestimmung des spec. Gewichts der Gase* durch die Ausströmungsgeschwindigkeit, die für praktische Zwecke immerhin genüge.

W. A. Tilden (3) beschreibt den Apparat und das Verfahren für die von Ihm benutzte Hofmann'sche Methode der *Dampfdichtebestimmung*.

A. W. Hofmann (4) giebt eine Notiz über *Dampfdichtebestimmung*. Er beschreibt kurz eine modificirte Verdrängungsmethode und ein Verfahren zur Bestimmung von Dampfdichten bei hoher Temperatur. Bei letzterem befindet sich der Dampf einer gewogenen Substanzprobe in einem mit Luft erfüllten Rohr und wird sein Volum durch Bestimmung der durch ihn verdrängten Luft ermittelt.

V. Meyer (5) hat zur *Dampfdichtebestimmung* ein dem letzterwähnten ähnliches Princip angewandt für Körper, welche Quecksilber oder Wood'sches Metall angreifen (6). Ein cylindrisches Gefäfs von etwa 100 ccm Inhalt verengt sich zu einer dünnen Glasröhre, die in eine kleine Erweiterung endet, in welche bis zu einer Marke ein Kautschukpfropfen eingetrieben ist. Am oberen Theile der Glasröhre ist ein knieförmig nach unten gebogenes Glasrohr angeschmolzen, welches in eine mit Wasser gefüllte Wanne mündet. Wird das Gefäfs in den Dampf einer siedenden Flüssigkeit, oder, wenn es sich um sehr hohe Temperaturen handelt, in ein Metallbad getaucht, so wird nach einiger Zeit die Temperatur constant werden und keine Luft-

(1) JB. f. 1875, 19. — (2) Dingl. pol. J. 229, 537 aus Wochenschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1878, 217. — (3) Chem. News 37, 219. — (4) Ber. 1878, 1684. — (5) Ber. 1878, 1867. — (6) Vgl. JB. f. 1876, 25; f. 1877, 50.

blasen mehr durch die Abflufsröhre aus dem Wasser austreten. Wird alsdann über das Ende der Abflufsröhre in die Wasserwanne eine mit Wasser gefüllte graduirte Röhre gestülpt, der Kautschukpfropf gelüftet, die abgewogene Substanz in einem Fläschchen eingeworfen und schnell durch den Kautschukpfropf der Apparat wieder geschlossen, so wird die Substanz verdampfen und eine ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmenge in die graduirte Röhre treten, die gemessen wird. Damit das herabfallende Substanzfläschchen den Boden des Luftgefäfses nicht zertrümmere, ist derselbe mit etwas Sand oder Asbest bedeckt. Ist die Menge der Substanz so klein, dafs ihr Dampf den unteren Theil, etwa $^1/_4$ bis $^1/_3$ des Gefäfses erfüllt, und geht die Verdampfung sehr schnell vor sich, so wird der durch Diffusion des Dampfs entstehende Fehler sehr gering werden. Die in Gemeinschaft mit J. Züblin ausgeführten Bestimmungen ergaben freilich keine ganz scharfen Zahlen, lassen aber über die Molekulargewichte keinen Zweifel. Bei diesem Verfahren kommt weder der Inhalt des Gefäfses noch die Versuchstemperatur in Betracht, da das Dampfvolum immer in Gestalt eines ihm gleichen Luftvolums bei Zimmertemperatur gemessen wird. Es werden nur bestimmt die Zimmertemperatur, das Substanzgewicht, der Barometerstand und das Volum der in die Mefsröhre getriebenen Luft. Die gewünschte Genauigkeit dieses Verfahrens haben dann V. Meyer und C. Meyer (1) dadurch erreicht, dafs das knieförmige Gasentbindungsrohr so klein wie möglich, 140 mm lang und 1 mm im Durchmesser, gewählt wurde. Das cylindrische Gefäfs von etwa 100 ccm Inhalt ist etwa 200 mm hoch, das angeschmolzene Glasrohr 600 mm hoch und von 6 mm lichter Weite; in einer Höhe von 500 mm ist das enge Gasentbindungsrohr angeschmolzen. Als Heizflüssigkeiten dienen Wasser, Anilin, Aethylbenzoat, Amylbenzoat und Diphenylamin, welche nicht rein zu sein brauchen und in dem von V. Meyer (2) beschriebenen Erhitzungsmantel zum Sieden

(1) Ber. 1878, 2253 bis 2260. — (2) JB. f. 1877, 50.

gebracht werden. Für Temperaturen über 310° bedient man sich eines Bades von geschmolzenem Blei in einem aus einer weiten eisernen Gasleitungsröhre gefertigten Gefäfs von 240 mm Höhe, 60 mm Durchmesser und 4 mm Wandstärke. Ob die Temperatur für die Vergasung der Substanz genügend hoch ist, prüft man durch Eintauchen einer sehr kleinen Probe der Substanz in einem dünnwandigen Reagensröhrchen oben in das Bleibad, wobei dieselbe rasch und lebhaft kochen soll und zugleich erkannt wird, ob die angewandte Temperatur keine Zersetzung der Substanz zur Folge hat. Für das Bleibad wird das Glasgefäfs mit einem aus starkem Draht gebogenen Schutzapparat umgeben, um es vor der Berührung mit den eisernen Wänden des Bades zu bewahren. Die in der Wanne parat stehende mit Wasser gefüllte graduirte Röhre wird sofort nach Einbringung der Substanz über die Mündung des Entbindungsrohrs gestülpt. Nach etwa 1/4 Minute verdampft die Substanz und drängt in raschem Strome eine ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmenge in die Mefsröhre. Sobald keine Luftblasen mehr auftreten entfernt man den Stopfen, stellt die Mefsröhre in einen geräumigen, mit Wasser gefüllten Cylinder, so dafs das Niveau innerhalb und aufserhalb des Rohrs gleichsteht und liest nach einiger Zeit das Luftvolum und die Temperatur des Wassers im Cylinder ab und notirt den Barometerstand. Hiernach berechnet sich die Dichte nach der einfachen Formel

$$D = \frac{S \,.\, 760\,(1 + 0{,}003665\ t)}{(B - w)\ V \,.\, 0{,}001293},$$

worin S das Substanzgewicht, t die Temperatur des Zimmers oder des Wassers im Cylinder, B den auf 0° reducirten Barometerstand, w die Wasserdampfspannung bei t° und V das gemessene Luftvolum bezeichnet. — Der Apparat wird zweckmäfsig auf den Fufsboden des Zimmers gestellt, wodurch die Glaswanne und die graduirte Röhre auf einen Tisch von mittlerer Höhe zu stehen kommen. Für die Bestimmung der Dampfdichte von Körpern, auf welche der Sauerstoff der Luft einwirkt, wird das Gefäfs mit trockenem Stickstoff gefüllt, welchen man mittels einer Glasröhre auf den Boden des Gefäfses einleitet.

Derselbe wird nach dem Gibbs-Böttger'schen (1) Verfahren bereitet durch Kochen einer Lösung von 1 Thl. Kaliumdichromat, 1 Thl. Ammoniumnitrat, 1 Thl. käufl. Natriumnitrit und 3 Thl. Wasser, aber vor dem Gebrauche zur Entfernung jeder Spur von Sauerstoff über eine Schicht glühenden Kupfers geleitet. V. und C. Meyer haben eine Anzahl von Substanzen aus den verschiedensten Körperklassen auf ihre Dampfdichte geprüft und die Ergebnisse mitgetheilt. Für Temperaturen oberhalb der Erweichungstemperatur des Glases wäre das Gefäfs aus Porcellan anzufertigen.

H. E. Roscoe (2) hat das *spec. Gewicht der Dämpfe* der Chloride des Thalliums und Blei's bestimmt. Die für den *Thalliumchloriddampf* beobachteten sieben Werthe liegen von 7,43 bis 8,75; aus der Annahme, dafs das Molekulargewicht 238,07 und die Formel TlCl ist, berechnet sich die Dichte 8,49. Die vier Beoabachtungswerthe für *Bleichlorid* liegen von 9,12 bis 9,72; nach der Formel $PbCl_2$ = 277,14 berechnet sich die Dichte 9,62. — Das eingeschlagene *Verfahren* ist darauf berechnet, die Dampfdichte von hochsiedenden Körpern mit einer für die Controle der Molekulargewichte ausreichenden Genauigkeit zu bestimmen. Die zu untersuchende Substanz wird in Ballons aus glasirtem Porcellan mit langem Hals und von bekanntem Inhalt, welche in eine zur hellen Rothgluth erhitzte Muffel gebracht werden, verdampft. Die Temperatur des Ballons wird durch schwere, gleichzeitig in der Muffel erhitzte Platingewichte calorimetrisch bestimmt und das Dampfdichtebestimmungsergebnifs durch gleichzeitige Einführung eines zweiten Ballons, der Quecksilber enthält, berichtigt. Die etwa 300 ccm fassenden Porcellanballons empfangen 3 bis 4 g Substanz, werden durch Stöpsel aus gebranntem Thon lose verschlossen und nach und nach in die Muffel eingeführt. Wenn keine Dämpfe mehr entweichen und die Temperatur constant geworden ist, werden die-

(1) Jahresber. des phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1876 u. 1877, 24. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 27, 426; Ber. 1878, 1196.

selben rasch aus der Muffel genommen und die Temperatur wie angegeben festgestellt. Der im Ballon gebliebene Rückstand wird dann genau analysirt. Von der Zuverlässigkeit des Verfahrens zeugen fünf Bestimmungen der Dichte des Quecksilberdampfs, welche Ergebnisse von 6,77 bis 7,05 lieferten, während sich für Hg = 198,8 die Dichte zu 6,728 berechnet.

L. Troost (1) hat auf die *abnorme Dichte der Dämpfe* bezügliche Untersuchungen der Dampfschichte von *Essigsäure*, *Untersalpetersäure* und *Schwefel* bei niedrigen Drucken angestellt.

Substanz	Temperatur	Druck	Dichte beobachtet	Dichte berechnet
Essigsäure	130°	59,7 mm	2,12	2,09 für $C_2H_4O_2$
„	„	30,6	2,10	
Untersalpetersäure . .	27°	85	1,6	1,59 für NO_2
„ . .	„	16	1,59	
Schwefel	440°	104	6,7	2,2 für S_2.
„	„	60	6,8	

T. Carnelley (2) kommt durch die Beobachtung zahlreicher *Schmelzpunkte* nach dem von Ihm (3) beschriebenen Verfahren zu dem Ergebnifs, dafs in einfachen binären Verbindungen, wenn ein Element das nämliche bleibt, der Schmelzpunkt eine periodische Function des Atomgewichts des andern ist.

E. Sonstadt (4) fand, dafs eine wässerige *Essigsäure* von nur 79 Proc. Eisessig beim Abkühlen gegen 0° kein krystallisirtes Hydrat, sondern reine Essigsäure ausscheidet. Demgemäfs bildet die feste Essigsäure mit Wasser oder Eis Kältemischungen und wurde mit Eis eine Temperaturerniedrigung von 16° erzielt. Den *Erstarrungspunkt* der reinen Essigsäure giebt Sonstadt zu 17,5°; Rüdorff (5) fand 16,7°.

(1) Compt. rend. **86**, 331, 1394. — (2) Chem. Soc. J. **33**, 273; im Auss. Chem. News **37**, 212. — (3) JB. f. 1876, 30. — (4) Chem. News **37**, 199. — (5) JB. f. 1870, 936.

Berthelot (1) hat unter der näher beschriebenen Anwendung des Luftthermometers einige *Schmelzpunkte* beobachtet. *Salpetersäuremonohydrat* NO_3H schmolz bei — 47°, welche Temperatur wahrscheinlich ein wenig zu niedrig ist in Folge der Gegenwart einer Spur Wasser; die Erstarrung wurde durch eine Mischung von fester Kohlensäure und Aether bewerkstelligt. *Chloroform* schmilzt bei —70°; wasserfreies *Chloral* gegen —75°. Sorgfältig gereinigte krystallisirte *Phosphorsäure* PO_4H_3 schmolz bei 41,75°, blieb flüssig bis zu 38° und liefs im Augenblick des Erstarrens das Thermometer auf 40,5° steigen; die geringste Spur von Wasser erniedrigt den Schmelzpunkt.

D. de Lome (2) berichtet, dafs ein Gemenge gleicher Gewichte von *Schiefsbaumwolle* und *Ammoniumnitrat*, welches bei Versuchen von Zédé unter höherem Druck ruhig schmolz, plötzlich mit Feuererscheinung heftig *explodirte* unter so abgeänderten Versuchsumständen, dafs nur eine geringe Vermehrung des Drucks erfolgen sollte.

H. C. Jones (3) beschreibt ein neues Verfahren der *Siedepunktsbestimmung*, für welches eine sehr geringe Menge der Substanz, zwei bis drei Tropfen, ausreicht. Eine Glasröhre von 4 mm innerem Durchmesser und 200 mm Länge wird U-förmig gebogen, so dafs das eine offene Ende 15 mm über das andere geschlossene hinausragt. Dann werden einige Tropfen in das geschlossene Ende des U-Rohrs eingefüllt, es wird das offene Ende unter die Oberfläche von Quecksilber in einen Tiegel gebracht, der ganze Apparat im Wasser- oder Paraffinbad bis zum Sieden der Substanz erhitzt, wonach die Luft durch den Dampf ausgetrieben wird. Beim Erkalten füllt sich die ganze Tensionsröhre mit Quecksilber und eine Flüssigkeitsblase nimmt die Spitze der Biegung ein. Man läfst die Flüssigkeit beim Umkehren der Tensionsröhre in das geschlossene Ende steigen. Zur Bestimmung des Siedepunkts taucht man die Tensionsröhre

(1) Ann. chim. phys. [5] **14**, 441. — (2) Compt. rend. **87**, 1005. — (3) Chem. Soc. J. **33**, 175 bis 183; im Ausz. Chem. News **37**, 68.

in ein Paraffinbad, so dafs das offene Ende frei der Luft ausgesetzt ist. Bei allmählich steigender Temperatur fällt das Quecksilber bei gelindem Anstofsen der Röhre in dem geschlossenen Schenkel bei Annäherung an den Siedepunkt. Steht das Quecksilber in beiden Schenkeln gleich hoch, so verzeichnet man die Temperatur des Bades. Wenn beim nachherigen Rückgang der Temperatur abermals Gleichheit der Quecksilberstände in beiden Schenkeln wiederkehrt, wird wiederum die Temperatur verzeichnet. Das Mittel aus mehreren solcher Beobachtungen giebt die uncorrigirte Siedetemperatur. Die Tensionsröhre kann für künftige Bestätigungsversuche zurückgestellt werden.

T. Carnelley und W. C. Williams (1) führen die angenäherte *Bestimmung hoher Siedepunkte* dadurch aus, dafs Sie beobachten, ob in dem Dampf der siedenden Substanz gewisse Salze, welche in Capillarröhrchen enthalten sind, schmelzen oder nicht. Nach solcher Bestimmung schmilzt S bei 446° bis 451°; Anthracen bei 339 bis 359°; HgJ_2 bei 339 bis 359°; AsJ_3 bei 394 bis 414°; $BiCl_3$ bei 427 bis 439°; SbJ_3 bei 414 bis 427°; $ZnBr_2$ bei 695 bis 699°; $ZnCl_2$ bei 708 bis 719°; TlCl bei 719 bis 731°; TlJ bei 806 bis 814°; Cd bei 772°.

Berthelot (2) fand vermittels des Luftthermometers den *Siedepunkt der festen Kohlensäure* bei —78,2°.

A. Ladenburg (3) macht vorläufige Mittheilungen über Bestimmung des *absoluten Siedepunkts*. Dieser wurde gefunden für SO_2 zu 157 bis 161°, für Chlor zu 148°, für Aether zu 196°.

W. Städel (4) giebt die Regelmäfsigkeiten in den *Siedepunkten der gechlorten Aethane* durch folgende Zusammenstellung zur Betrachtung:

		Differenz	
C_2H_5Cl 12°	CH_2ClCH_2Cl 84°	72°	Umwandlung von CH_3 in CH_2Cl
CH_3CHCl_2 58°	$CH_2ClCHCl_2$ 114°	56°	
CH_3CCl_3 74°	CH_2ClCCl_3 128°	54°	

(1) Chem. Soc. J. 33, 281; im Ausz. Chem. News 37, 212; Dingl. pol. J. 229, 449. — (2) Ann. chim. phys. [5] 14, 442. — (3) Ber. 1878, 821. — (4) Ber. 1878, 746.

		Differenz	
CH_2ClCH_3 12°	$CHCl_2CH_3$ 58°	46°	Umwandlung von CH_2Cl in $CHCl_2$
CH_2ClCH_2Cl 84°	$CHCl_2CH_2Cl$ 114°	30°	
$CH_2ClCHCl_2$ 114°	$CHCl_2CHCl_2$ 147°	33°	
CH_2ClCCl_3 128°	$CHCl_2CCl_3$ 158°	30°	

		Differenz	
$CHCl_2CH_3$ 58°	CCl_3CH_3 74°	16°	Umwandlung von $CHCl_2$ in CCl_3
$CHCl_2CH_2Cl$ 114°	CCl_3CH_2Cl 128°	14°	
$CHCl_2CHCl_2$ 147°	CCl_3CHCl_2 158°	11°	
$CHCl_2CCl_3$ 158°	CCl_3CCl_3 182°	24°	

Bei den isomeren Verbindungen der vorstehenden Gruppe liegt der Siedepunkt um so höher, je symmetrischer die Chloratome auf die beiden Kohlenstoffatome vertheilt sind. Sonach vermöge der Naumann'sche (1) Versuch der mechanischen Erklärung von Siedepunktsbeziehungen die hier vorliegenden Verhältnisse nicht zu erklären (2). Städel macht weiter auf ähnliche Beziehungen bei den gechlorten Propanen aufmerksam und berührt noch einige andere Regelmäſsigkeiten der Siedepunktsänderung mit der Zusammensetzung, wonach Er eingehendere Mittheilungen in Aussicht stellt.

D. Gernez (3) hat das gewöhnlich unregelmäſsige *Sieden übereinander geschichteter Flüssigkeiten* in ganz regelmäſsiger Weise hervorgerufen, indem Er an deren Grenzfläche eine Luftblase brachte. Letztere sättigt sich mit den aus beiden Flüssigkeiten sich entwickelnden Dämpfen, wächst und kann nur so lange im Gleichgewicht bleiben, als ihre elastische Kraft kleiner bleibt, als der Druck, dem sie ausgesetzt ist. Sobald aber die

(1) JB. f. 1874, 15. — (2) Dieſs beansprucht der Naumann'sche Versuch auch gar nicht wegen „des störenden Einflusses der verschiedenen Qualität der Atome", sondern beschränkt sich auſserdem auf solche metamere Verbindungen, „bei welchen die gröſsere Zahl von bald in einfacher, bald in mehr verzweigter Kette angeordneten Elementatomen eine bedeutendere Verschiedenheit der räumlichen Anordnung der Massen bei verschiedener Structur gewährleistet". *A. N.* — (3) Compt. rend. **86**, 472; Ann. Phys. Beibl. **2**, 210.

Temperatur so weit gestiegen ist, daſs die Summe der Maximaltensionen der beiden Dämpfe gleich ist dem auf die Wände der Blase ausgeübten Druck, so müſste die Blase zum Gleichgewicht ein unendliches Volum einnehmen; sie wird also aufsteigen und entweichen. Bleibt dabei immer ein kleines anregendes Gasbläschen an der Grenzfläche, so setzt sich die Blasenbildung fort, d. h. es tritt Sieden ein. Für die Versuche waren die Flüssigkeiten in 2 bis 3 cm weiten Glasröhren in Schichten von einigen Centimetern Höhe enthalten, in welche ein sehr empfindliches Thermometer tauchte. Das Sieden wurde erzeugt durch eine kleine Luftblase, die dadurch erhalten wurde, daſs ein Glasrohr 1 bis 2 cm von seinem Ende eingeschnürt und am Ende selbst derart schräg abgeschliffen wurde, daſs dasselbe beim Einführen an die Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten halb in die eine und halb in die andere mündete. Bei Versuchen mit Schwefelkohlenstoff und Wasser, Chlorkohlenstoff und Wasser, Benzin und Wasser war bei den beobachteten Siedetemperaturen die Summe der Maximalspannungen der beiden Dämpfe nur zwischen 1 bis 2 mm höher als der herrschende Druck. Dabei trat keine Störung im Verlaufe der Erscheinung ein.

E. Duclaux (1) theilt bezüglich der *Spannkraft der Dämpfe* aus einem *Gemenge zweier Flüssigkeiten*, mögen diese in einander löslich sein oder nicht (2), Resultate in 17 Nummern mit, von welchen einige nachstehend aufgeführt sind: 1) Die wässerigen Lösungen der einatomigen Alkohole folgen bei der Destillation dem Gesetz $\frac{\alpha}{\varepsilon} = m \frac{a}{a + e}$, worin a und e die Volume von Alkohol und Wasser in der zu erhitzenden Flüssigkeit, α und ε die gleichen Volume in dem Destillat bezeichnen. 2) Der Coëfficient m wächst mit dem Molekulargewicht des Alkohols. 3) Dieses Gesetz bestätigt sich für die verschiedenen untersuchten Alkohole, bis in dem Destillat ein

(1) Compt. rend. 86, 592. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 59 und diesen JB. S. 39.

Alkohol von constanter oder nahezu constanter Zusammensetzung erscheint. 4) Für die wässerigen Lösungen der Ameisensäure und der Essigsäure gilt bei entsprechender Bezeichnung wie oben das Gesetz $\frac{\alpha}{\varepsilon} = m \frac{a}{e}$. 6) Der Coëfficient m wächst ebenfalls von der Ameisensäure zur Essigsäure und weiterhin. 7) Das vorstehende Gesetz unterliegt für verdünnte Lösungen Störungen durch anormale Condensationen, welche so leicht in dem Dampf flüchtiger Säuren stattfinden; für concentrirte Lösungen leidet das Gesetz durch die Bildung von Hydraten, welche denjenigen der Alkohole entsprechen.

Alex. Naumann (1) gründet auf Seine (2) Beobachtungen bei der Destillation mit Wasser nicht mischbarer Flüssigkeiten durch eingeleiteten Wasserdampf zwei *Dampfspannungsbestimmungsverfahren.* Das eine gründet sich auf die Voraussetzung, dafs die Spannkraft des Dampfgemenges gleich ist der Summe der Spannkräfte der Dampfgemengtheile für sich. Wird die Siedetemperatur t im Dampfgemenge genau gemessen und corrigirt, ist ferner b der corrigirte beobachtete Barometerstand und p die aus Regnault's (3) Bestimmungen zu ersehende Wasserdampfspannung bei der Siedetemperatur t, so ergiebt sich einfach die Dampfspannung P des anderen mit dem Wasserdampf destillirenden Gemengtheils. Es ist nämlich dann $P = b - p$. Das andere weitere Verfahren der Dampfspannungsbestimmung setzt die Kenntnifs des Molekulargewichts der betreffenden Substanz voraus und beruht auf dem beobachteten Gesetz, wonach

$$\frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M}} = \frac{p}{P},$$

worin g und G die überdestillirten Gewichtsmengen, m und M die Molekulargewichte, p und P die Dampfspannungen der beiden Gemengtheile bei der Siedetemperatur t bezeichnen.

(1) Ber. 1878, 33. — (2) JB. f. 1877, 59 — (3) Mémoires de l'académie 1847, 21, 624 bis 638.

Sonach ist die gesuchte Dampfspannung $P = \frac{m G p}{M g}$. Diese Methode giebt noch Dampfspannungswerthe, die bei directer Beobachtung kaum mehr zu messen wären. Ihre Genauigkeit erhellt aus den folgenden Ergebnissen von drei mit *Anthrachinon* ausgeführten Destillationsversuchen. Bei denselben betrug die Siedetemperatur im Mittel 99,7° und es gingen auf je 100 g Wasser über an Anthrachinon 0,23 g, 0,18 g, 0,20 g, im Mittel 0,20 g, in Folge einer Dampfspannung P, die nach obiger Gleichung (da bei 99,7° die Wasserdampfspannung p = 751,87 mm beträgt, das Molekulargewicht des Wassers m = 18, des Anthrachinons M = 208 ist) sich berechnet zu 0,15 mm, 0,12 mm, 0,13 mm, im Mittel zu 0,13 mm. Die nachfolgende Zusammenstellung giebt die gefundenen Dampfspannungen P für die beigeschriebenen Körper, und zwar je nach dem den aufgeführten Werthen zu Grunde liegenden Bestimmungsverfahren unter Vacuum, unter b — p und unter $\frac{m G p}{M g}$:

Verbindung	Temperatur	Vacuum mm	b — p mm	$\frac{m G g}{M g}$ mm
Toluol	84,8°	888	—	—
	84	—	886	881
	78	279	—	—
	15	31,5	—	—
Nitrobenzol . . .	99	21	19,8	19,4
	12	0,5	—	—
Aethylbenzoat . .	99,9	16,5	—	—
	99,1	—	15,2	15,9
	77,5	10,5	—	—
	12	0,5	—	—
Naphtalin	100	20,5	—	—
	98,8	—	22	18,7
Anthrachinon . .	99,7	—	—	0,18

E. J. Bevan (1) giebt die Zeichnung eines Apparates für *fractionirte Destillation unter vermindertem Druck.*

(1) Chem. News 27, 183.

C. Tanret (1) hält den beim *Verdunsten* von Aether auf Fliefspapier entstehenden Reif für ein Hydrat des Aethers $C_4H_{10}O$, $2H_2O$. — C. Decharme (2) giebt denselben für Eis aus; es müfsten denn auch alle anderen flüchtigen Flüssigkeiten, für welche Er (3) die Reifbildung in Folge der vereinigten Wirkungen der Capillarität und Verdunstung beobachtet hatte, dabei Hydrate liefern.

R. Pictet (4) hat in einer Abhandlung über die *Verflüssigung des Sauerstoffs, die Verflüssigung und Erstarrung des Wasserstoffs* und über die Theorien der *Zustandsänderungen* der Körper Seine (5) einschlägigen Untersuchungen ausführlich dargelegt. Das erste Kapitel enthält allgemeine Betrachtungen und insbesondere die theoretischen Anschauungen Pictet's über Zustandsänderungen, das zweite die Beschreibung der Apparate, das dritte berichtet über die Versuche mit Sauerstoff. In dem vierten Kapitel wird die *Dichte des flüssigen Sauerstoffs* berechnet zu 0,9883 oder auch zu 0,9787, und ergiebt sich die Maximalspannung desselben bei —130° zu 273 atm und bei —140° zu 252 atm. Das fünfte Kapitel handelt von der Verflüssigung und Erstarrung des Wasserstoffs. Die Schlüsse des fünften Kapitels sind im Wesentlichen eine Fortsetzung der theoretischen Betrachtungen des ersten. Gegenüber der Behauptung: „jusqu' à présent, on croyait que la *pression* et la *température* etaient ainsi liées ensemble que l'on *pouvait toujours remplacer l'une par l'autre*", darf der Hinweis auf die Untersuchungen von Andrews (6) über den kritischen Punkt und über den Gaszustand überhaupt hier nicht unterlassen werden.

Dumas (7) hatte dem zur isomorphen Gruppe des Schwefels gehörigen Sauerstoff das gleiche Atomvolum wie ersterem

(1) Compt. rend. **86**, 765. — (2) Compt. rend. **86**, 1004. — (3) JB. f. 1873, 22. — (4) N. Arch. ph. nat. **61**, 16 bis 108; Ann. chim. phys. [5] **13**, 145 bis 228; im Ausz. Monit. scientif. [3] **8**, 248 bis 262. — (5) JB. f. 1877, 68, 70; dieser Ber. S. 42. — (6) JB. f. 1870, 25 bis 30; f. 1875, 28; f. 1876, 33. — (7) Compt. rend. **86**, 37.

zugeschrieben und sonach die *Dichte des flüssigen Sauerstoffs* = 1 vermuthet. R. Pictet (1) findet diese Schlufsfolgerung durch die experimentellen Daten Seines (2) Versuchs vollständig bestätigt.

L. Cailletet (3) hat durch Abkühlen vermittelst Stickoxydul unter einem Druck von 200 atm, der später bis 255 atm gesteigert wurde, die *Luft* in *flüssiger* Form und dann durch Verdunstung als *Reif* erhalten. — Derselbe (4) beschreibt die gefahrlose Handhabung des durch Zeichnungen veranschaulichten einfachen *Apparats zur Verflüssigung der Gase* (5) unter Voraufschickung einer kurzen geschichtlichen Einleitung.

R. Pictet (6) hat am 9. Jan. mit dem für die Verflüssigung des Sauerstoffs (7) benutzten Apparat unter Anwendung von Stickoxydul statt Kohlensäure bei einer Temperatur von ungefähr — 140° und unter einem Druck von 650 atm den *Wasserstoff verflüssigt* und durch Verdunsten *erstarren* lassen.

A. Winkelmann (8) beginnt Mittheilungen über die *Abweichungen einiger Gase vom* Boyle'*schen Gesetze* bei 0° und 100°. Er beschreibt zunächst den Apparat und die Versuchsmethode und findet durch Seine Versuche mit *Aethylen*, dafs für 0° die Interpolationsformel, welche die Abweichung vom Boyle-schen Gesetze erkennen läfst, folgende Gestalt hat, wenn P den Druck des Gases in Metern Quecksilber ausdrückt :

$$\frac{V_0 \,.\, 0{,}76}{V \,.\, P} = 1 + 0{,}008235\,(P - 0{,}76) - 0{,}0006118\,(P - 0{,}76)^2;$$

dafs ferner die Formel für die Abweichung des Aethylens vom Boyle'schen Gesetz bei 100° die folgende Gestalt annimmt :

$$\frac{V_0 \,.\, 0{,}76}{V \,.\, P} = 1 + 0{,}004862\,(P - 0{,}76) - 0{,}001490\,(P - 0{,}76)^2,$$

worin V_0 das Volum des Gases bei dem Drucke 0,76 m Quecksilber, V bei dem Drucke P m bedeutet.

(1) Compt. rend. **86**, 37. — (2) JB. f. 1877, 69 und dieser JB. S. 41. — (3) Compt. rend. **86**, 97. — (4) Ann. chim. phys. [5] **15**, 132 bis 144. — (5) Siehe auch JB. f. 1877, 68, 69. — (6) Compt. rend. **86**, 106. — (7) JB. f. 1877, 69. — (8) Ann. Phys. [2] **5**, 92 bis 112.

E. H. Amagat (1) giebt folgende vorläufigen Resultate von Versuchen über die *Zusammendrückbarkeit von,* nicht näher bezeichnetem, *Gas* bei hohem Drucke bei einer mittleren Temperatur von 18,5° :

Druckgrenzen in atm				Werthe von $\frac{pv}{p'v'}$, bezogen auf $p' = 2p$
Zwischen	31,176	und	57,315	1,0048
	57,315	„	87,263	1,0014
	57,315	„	98,396	1,0015
	57,315	„	108,684	0,9985.

Hiernach ändert die Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz gegen 100 atm das Vorzeichen.

J. Clerk Maxwell (2) betrachtet die *Druckdifferenzen* innerhalb verdünnter Gase in Folge von Temperaturungleichheiten mit besonderer Beziehung auf die Crookes'schen (3) Versuche.

P. Schützenberger (4) hat Beobachtungen mitgetheilt über die Abhängigkeit der *Entzündung der Gase* von dem Druck, der Länge der Gassäule, dem Röhrendurchmesser und der Zusammensetzung der Mischung. Das Eudiometer war 50 bis 80 cm lang und ein einziger Funken schlug durch eine Mischung von 9 Vol. Sauerstoff und 1 Vol. Wasserstoff. Jedem Druck entspricht eine Maximallänge der entzündbaren Gassäule, welche mit dem Druck bis zu einer gewissen Grenze wächst und von dieser ab mit zunehmendem Druck wieder abnimmt. Der Einfluſs des Durchmessers der Röhren macht sich durch jähe Sprünge bemerkbar. Für Röhren von einem Durchmesser von 0,3 cm bis 1,1 cm ist die Aenderung stetig, geht man von da zu einem Durchmesser von 1,3 cm über, so erfolgt ein Rücksprung zum anfänglichen Werth. Verschiedene Zusammensetzung der Mischung bewirkt ebenfalls sprungweise Aenderungen. Bei Gassäulenlängen, welche der Grenze nahe stehen, hört die Fort-

(1) Compt. rend. **87**, 482. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 304. — (3) JB. f. 1875, 58. — (4) Compt. rend. **86**, 598.

pflanzung häufig in der Hälfte oder im Viertel der Funkenbahn auf, oder sie vollzieht sich auch in zwei oder drei auf einander folgenden Zeiträumen.

A. Witz (1) hat die theils durch Berührung theils durch Strahlung erfolgende *Wärmewirkung* von *Wänden* auf eingeschlossene *Gase* untersucht.

F. Guthrie (2) hat den Einfluſs der *Temperatur* auf den *Durchgang der Gase durch Capillarröhren* untersucht. Nicht die Ausdehnung der Luft wirkt hemmend auf die rückwärts befindliche Luft, sondern die beobachtete Verzögerung des Ausflusses entstammt allein dem Einfluſs der Erwärmung auf die Gasreibung. Die Luftmenge, welche durch eine Capillarröhre geht, ändert sich annähernd im umgekehrten Verhältniſs des Quadrats der absoluten Temperatur und im directen des Druckunterschieds an den beiden Enden der Röhre. Doch trifft keine dieser Beziehungen vollständig zu.

L. Meyer (3) hat die Untersuchung der *Transspiration von Dämpfen* begonnen. Mit dem in seinen wesentlichsten Theilen beschriebenen Apparat zeigten die unter verschiedenem Drucke mit *Benzol*dampf angestellten Beobachtungen, daſs die für Gase geltenden Gesetze der Abhängigkeit der Transspiration von Druck und Temperatur sich nicht ohne weiteres auf gesättigte Dämpfe übertragen lassen. Für Gase gilt für das in der Zeit t transspirirende, beim Drucke p gemessene Volum V die Gleichung $V = C \cdot \frac{t}{\eta} \cdot \frac{(p_o^2 - p_u^2)}{p}$, wo C eine nur von den Dimensionen der Capillarröhre abhängige Constante, p_o den Druck am oberen, dem Einströmungsende der Capillare, p_u den am unteren, am Ausströmungsende derselben herrschenden Druck und endlich η den Reibungscoëfficienten bezeichnet. Da V . p das Maſs der transspirirten Masse Q ist, so hat man für diese Beziehung $Q = C \cdot \frac{t}{\eta} \cdot (p_o^2 - p_u^2)$. Versucht man diese

(1) Ann. chim. phys. [5] 15, 488 bis 529. — (2) Phil. Mag. [5] 5, 433 bis 439. — (3) Ber. 1878, 206.

Formel auf das transspirirte Benzol anzuwenden, so findet man, dafs für gleiche Q das Product t $(p_0^2 - p_u^2)$ mit wachsendem p_0 zunimmt und zwar im Verhältnifs der Quadratwurzel aus p_0, so dafs für gleiche transpirirte Quantitäten Q die Gröfse $t \cdot \frac{p_0^2 - p_u^2}{\sqrt{p_0}}$ = const. ist, d. h. unabhängig vom Drucke und damit auch von der Temperatur und nur abhängig von den Dimensionen des Capillarrohrs und der Natur des transspirirenden Dampfs. Bei Benutzung eines und desselben Apparats ist sie ein Mafs für die Vergleichung der Transspirationsgeschwindigkeit verschiedener Stoffe und damit auch ein Mafs für die Dimensionen ihrer Theilchen. Aus der Constanz obiger Gröfse geht ferner hervor, dafs der Reibungscoëfficient η des gesättigten Benzoldampfs (und voraussichtlich aller gesättigten Dämpfe) der Quadratwurzel aus der Spannung des Dampfs proportional ist. Bezeichnet man mit T die Zeit, in welcher das in Grammen gewogene Molekulargewicht M transspirirt, so hat man für Q = M und t = T : $M = C . T . \frac{p_0^2 - p_u^2}{\sqrt{p_0}}$ und $T = \frac{M}{C} \cdot \frac{\sqrt{p_0}}{p_0^2 - p_u^2}$. — L. Meyer giebt schliefslich in einer Tafel eine Uebersicht der Ergebnisse Seiner Versuche, aus welchen die aufgeführten Schlüsse gezogen wurden, und bemerkt, dafs Er bei den mitgetheilten Beobachtungen nach einander von L. Dorn und von O. Schumann unterstützt worden ist.

Nach Mittheilungen von J. Buchanan (1) ist die Menge der *Kohlensäure im Seewasser* viel gröfser als ein gleiches Volum destillirten Wassers unter gleichen Umständen zurückzuhalten im Stande ist, nämlich im Mittel der ausgeführten Bestimmungen 43,26 mg in 1 l. In der Südpolarsee ist das Wasser reich an Gasen in allen Tiefen; je mehr man sich dem Aequator nähert, um so geringer wird der Gehalt an Gasen in Wasserproben vom Grunde.

(1) Ber. 1878, 410 (Corresp.); Chem. News 37, 88.

S. v. Wroblewski (1) zeigt in einer Untersuchung über die Constante der *Verbreitung der Kohlensäure in reinem Wasser* im Anschlufs an Seine (2) früheren Mittheilungen, dafs man mit Seiner Methode die Constante D der Verbreitung der Gase in absorbirenden Substanzen in jeder Flüssigkeit bestimmen kann, und zwar ohne Rücksicht darauf, ob die störende Wirkung der Schwere eintritt oder nicht.

J. Stefan (3) hat durch eine Arbeit über die *Diffusion der Kohlensäure durch Wasser und Alkohol* hauptsächlich die Methode der Beobachtung und den allgemeinen Charakter des Diffusionsprocesses festgestellt. Bei der Absorption eines Gases durch eine Flüssigkeit sättigt sich zunächst die Oberflächenschicht der Flüssigkeit, welche mit dem freien Gase in unmittelbarer Berührung steht, mit demselben. Diese Schicht giebt von dem absorbirten Gase einen Theil an die nächstfolgende innere Schicht ab, ersetzt aber zugleich diese Abgabe durch eine neue Gasaufnahme, so dafs sie immer in gesättigtem Zustande bleibt. Im Innern der Flüssigkeit verbreitet sich das Gas von Schicht zu Schicht von den Orten, wo es in gröfserer Dichtigkeit vorhanden ist, zu jenen, in welchen es eine kleinere Dichte besitzt. Die Art dieser Verbreitung kann aus der Annahme abgeleitet werden, dafs der Diffusionsstrom in jedem Orte innerhalb der Flüssigkeit dem Gefälle (siehe S. 47), welches die Dichte des Gases an diesem Orte besitzt, folgt und seine Stärke diesem Gefälle proportional ist. Der Factor, welcher mit diesem Gefälle multiplicirt die Gasmenge liefert, welche durch die Einheit des Querschnittes in der Zeiteinheit sich bewegt, ist der *Diffusionscoëfficient*. Dafs das angenommene Diffusionsgesetz, welches den zuerst von A. Fick (4) über die Bewegung eines Salzes durch sein Lösungsmittel entwickelten Anschauungen und Gesetzen entspricht, zur Darstellung der Erscheinungen genügt, läfst sich durch zwei Arten von Versuchen darthun. Die erste

(1) Ann. Phys. [2] 4, 268 bis 277. — (2) JB. f. 1877, 65. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 371 bis 409. — (4) JB. f. 1855, 7.

Art der Versuche besteht darin, dafs man Kohlensäure, welche in einem abgeschlossenen Raume unter constantem Drucke und bei gleicher Temperatur erhalten wird, mit der einen Endfläche einer langen Flüssigkeitssäule von constantem Querschnitte in Berührung bringt und die in bestimmten Zeiten von der Flüssigkeit aufgenommenen Gasmengen mifst. Die Beobachtungen ergeben, dafs sich diese Gasmengen verhalten wie die Quadratwurzeln aus den vom Beginn des Versuches an gerechneten Zeiten; ein Resultat, zu welchem auch die auf das angenommene Diffusionsgesetz gegründete analytische Behandlung der Aufgabe führt. Die zweite Art der Versuche besteht darin, dafs man Kohlensäure von der äufseren Luft durch einen kurzen Flüssigkeitscylinder absperrt. Die Kohlensäure diffundirt durch diesen Cylinder in den äufseren Raum und wenn alle Bedingungen gleich erhalten werden, so tritt ein Beharrungszustand in der Diffusionsbewegung ein, in welchem die in gleichen Zeiten in den freien Raum ausgetretenen Kohlensäuremengen gleich werden. Die in der Zeiteinheit austretende Menge des Gases ist der Länge der Flüssigkeitssäule umgekehrt proportional. Auch dieses Ergebnifs stimmt mit dem angenommenen Diffusionsgesetze überein und lehrt, dafs in diesem Falle die Dichte des Gases in der Flüssigkeit von ihrer inneren bis zu ihrer äufseren Endfläche gleichförmig abnimmt. Das Gefälle der Dichtigkeit des Gases im Inneren der Flüssigkeit ist constant und erhält man dasselbe, wenn man den Unterschied der Dichten am Anfange und Ende der Flüssigkeitssäule durch die Länge dieser Säule dividirt. Die Absorption der Kohlensäure durch Wasser und Alkohol ist mit einer Zunahme des specifischen Gewichtes dieser Flüssigkeiten verbunden. Obwohl diese Zunahme eine geringe ist, so kann sie doch in jenen Fällen, in welchen in Folge der Gasaufnahme schwerere Flüssigkeitsschichten über leichtere zu liegen kommen, Strömungen verursachen, welche die soeben beschriebenen Gesetzmäfsigkeiten der Diffusionsvorgänge ganz stören. Hieran scheitern nach Stefan die jüngst beschriebenen Versuche von Wroblewski (1). Bringt man eine verticale Alkoholsäule

(1) JB. f. 1876, 40; siehe auch diesen JB. S. 46.

in einer mehrere Millimeter weiten Röhre mit Kohlensäure in Berührung, so dafs das Gas von oben in die Flüssigkeit eindringt, so ist der Einflufs der Strömung so bedeutend, dafs in sechs Minuten ungefähr schon so viel Kolensäure von der Flüssigkeit aufgenommen wird, wie bei Ausschlufs der Strömungen in einem Tage. Der Einflufs der Strömungen wird unmerklich, wenn man zu solchen Versuchen Capillarröhren wählt, deren Durchmesser 1 mm oder weniger beträgt. Der Verlauf der Erscheinungen ist in solchen Röhren von der Gröfse des Durchmessers nicht abhängig, wie diefs bei weiteren Röhren der Fall ist, und bleibt auch derselbe, mag die Kohlensäure in die in einer solchen Röhre befindliche Flüssigkeitssäule von oben nach unten oder in umgekehrter oder in horizontaler Richtung eintreten. Bei beiden Arten der Versuche kann die in die Flüssigkeit eingetretene Gasmenge durch die Verschiebung der Flüssigkeitssäule in der Röhre gemessen werden. Geschieht der Eintritt des Gases in eine lange Flüssigkeitssäule, so ist die Verschiebung derselben in einer vom Beginne des Gaseintritts an gerechneten Zeit t durch die Formel $2\alpha\sqrt{\frac{kt}{\pi}}$ bestimmt, worin α den Absorptions-, k den Diffusionscoëfficienten des Gases und π das Verhältnifs des Umfanges zum Durchmesser eines Kreises bedeutet. Diese Formel gilt so lange, als die bis zum andern Ende der Flüssigkeitssäule vorgeschrittene Gasmenge eine verschwindend kleine ist. Eine Wassersäule verschiebt sich in Folge der Aufnahme von Kohlensäure in einem Tage um 1,4, eine Alkoholsäule um 5,8 cm. Diffundirt ein Gas durch eine kürzere Flüssigkeitssäule von der Länge l, so ist für den Fall des Beharrungszustandes die Verschiebung der Flüssigkeit bestimmt durch die Formel $\frac{\alpha kt}{l}$. Eine Wassersäule von 1 cm Länge verschiebt sich in Folge der Diffusion der Kohlensäure in einem Tage um 1,4, eine gleich lange Alkoholsäule um 8,6 cm. Diffundirt Kohlensäure aus einem Raume durch eine Flüssigkeitssäule in die atmosphärische Luft, so findet gleichzeitig auch eine Diffusion der Luft in entgegengesetzter Richtung statt.

Durch eine Alkoholsäule tritt für ein austretendes Volum Kohlensäure nahe ein Zwanzigstel Luft ein. Besteht die trennende Säule aus Wasser, so ist diefs Verhältnifs ein viel kleineres und beträgt ungefähr ein Fünfzigstel. In gleicher Weise diffundiren Kohlensäure und Luft gegen einander, wenn die erstere in eine mit Luft gesättigte Flüssigkeit eintritt. Bei den beschriebenen Versuchen kommt also die Differenz zweier Diffusionsströme zur Beobachtung und ist darauf bei der Berechnung der Diffusionscoëfficienten Rücksicht zu nehmen. Der *Diffusionscoëfficient* für *Kohlensäure* und *Wasser* ist 1,4, der für *Kohlensäure* und *Alkohol* 2,7. Dabei sind Centimeter und Tag als Längen- und Zeiteinheit gewählt. Die angegebenen Werthe gelten für eine Temperatur von 16 bis 17°. Die Diffusion der Gase durch Flüssigkeiten ist eine sehr langsame und ihre Geschwindigkeit von derselben Ordnung wie die Geschwindigkeit, mit welcher sich Salze in ihren Löungsmitteln verbreiten. Der Diffusionscoëfficient der Kohlensäure ist für Wasser sehr nahe dem des Chlorkaliums gleich. Hingegen ist derselbe 8600 mal kleiner als der Diffusionscoëfficient, durch welchen die Geschwindigkeit der Verbreitung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft bestimmt ist. Doch gilt diefs Verhältnifs nur für den speciellen Fall, dafs die Diffusion der Kohlensäure und der Luft unter dem gewöhnlichen Luftdrucke stattfindet. Da der Coëfficient der Diffusion zweier Gase dem Drucke, unter welchem die diffundirenden Gase stehen, umgekehrt proportional ist und bei sehr grofsen Drucken gewifs noch in stärkerem Verhältnisse abnimmt, so folgt, dafs die grofse Verschiedenheit der Diffusionsgeschwindigkeiten der freien Gase gegen diejenige der in Flüssigkeiten absorbirten Gase und auch gegen diejenige der Salze immer mehr schwindet, je dichter die diffundirenden Gase werden, und es ist zu erwarten, dafs die der dynamischen Theorie der Gase zu Grunde liegenden Vorstellungen auch für den Fall der Bewegung der Gase durch Flüssigkeiten in Anwendung gebracht werden können. Sauerstoff und Stickstoff diffundiren durch Wasser wie durch Alkohol schneller als die Kohlensäure, die gröfste Diffusionsgeschwindigkeit aber kommt dem Wasserstoff-

gase zu. Die Eigenthümlichkeiten, durch welche die einzelnen Gase in Bezug auf die Gröfse ihrer Molekularbewegung im freien Zustande charakterisirt sind, bleiben den Gasen auch noch im Inneren der Flüssigkeiten, von welchen sie absorbirt sind. Die Geschwindigkeit der Diffusion eines Gases durch eine Flüssigkeit wird hauptsächlich durch die den diffundirenden Gasmolekülen eigenthümliche Molekularbewegung bestimmt, während von der gröfseren oder geringeren Absorptionsfähigkeit desselben in jedem gegebenen Falle die Dichte des Diffusionsstromes abhängig ist.

Anläfslich der Naumann'schen (1) neuen Methode der Molekulargewichtsbestimmung klagt Horstmann (2), dafs jetzt wie früher Seine (3) Beobachtungen über die Constitution des *Essigsäuredampfs*, wie es scheine, übersehen worden seien. Hiernach weist Alex. Naumann (4) darauf hin, dafs Er (5) früher auf solche Horstmann'schen Versuche Bezug genommen habe, welche den Seinigen insofern vergleichbar waren, als sie ebenfalls mit Essigsäuredampf ohne Vermischung mit Luft ausgeführt worden waren, und zwar gehe aus einer besonderen Anmerkung (6) hervor, dafs Horstmann mit unreinem Eisessig gearbeitet hatte, für den Er (7) selbst einen Schmelzpunkt von 14,0° angiebt statt 16,7°, und dafs dieser Umstand die Abweichung der Horstmann'schen (8) Ergebnisse von den Naumann'schen (9) genügend erkläre. Auf die Versuche Horstmann's (10) mit Essigsäure im Luftstrom damals Bezug zu nehmen, habe keine Veranlassung vorgelegen, da nicht die Berechtigung anzuerkennen sei, die molekulare Constitution eines mit einer grofsen Luftmenge gemischten Dampfes gleich zu setzen derjenigen des unvermischten Dampfes. Zudem habe keine Angabe vorgelegen, dafs Horstmann im Luftstrom eine

(1) JB. f. 1877, 61. — (2) Ber. 1878, 204. — (3) JB. f. 1870, 61. — (4) Ber. 1878, 429. — (5) JB. f. 1870, 62; ausführl. Ann. Chem. Pharm. **155**, 325. — (6) Ann. Chem. Pharm. **155**, 328 u. 329. — (7) Ann. Chem. Pharm. 1868, Suppl. **6**, 61. — (8) JB. f. 1868, 30. — (9) JB. f. 1870, 62. — (10) JB. f. 1870, 61.

andere Essigsäure angewandt habe als die frühere unreine vom Schmelzpunkt 14,0° statt 16,7°. A. Horstmann (1) hat nun die Versuche über die Dampfdichte des mit Luft vermischten *Essigsäuredampfes* mit möglichst reiner Essigsäure vom Schmelzpunkt 16,7° wiederholt und einen wesentlichen Unterschied gegen früher nicht gefunden, abgesehen davon, daſs die neuen Werthe durchschnittlich etwas kleiner sind als die alten. Derselbe unterläſst aber die Prüfung, ob auch Seine (2) für unvermischten Essigsäuredampf mit unreiner Essigsäure früher erhaltenen Resultate bei Anwendung reiner Essigsäure bestätigt werden würden. Er scheint dieſs gar nicht vorauszusetzen. Denn Er versucht eine theoretische Erklärung der von den Seinigen abweichenden Naumann'schen (3) Versuchsergebnisse, wonach keineswegs, wie Naumann zu glauben scheine, die abnorme veränderliche Dampfdichte der Essigsäure nur allein durch Dissociation einer polymeren Verbindung erklärt werden könne. Bezüglich dieses die von Naumann aus Seinen Dampfdichtebestimmungen der Essigsäure gezogenen Schlüsse möglicherweise entstellenden „nur“ ist darauf hinzuweisen, daſs der Naumann'sche (4) Satz 4) lautet : „Es ist ferner anzunehmen, daſs auch eine mit wachsender mittlerer Entfernung sich verringernde Anziehung der Moleküle in Mitwirkung kommt.“ Außerdem hat Naumann die Ausdrucksweise gewählt, daſs bei niedrigeren Beobachtungstemperaturen die Zahl der Moleküle, welche gleiche Essigsäuremengen bilden, eine geringere sei. Wenn Horstmann ferner aus der willkürlichen Voraussetzung, daſs die Essigsäure polymere Moleküle von doppeltem Molekulargewicht bilde, unwahrscheinliche Schlüsse ableitet und ihnen rückwärts auf die Nichtexistenz polymerer Moleküle überhaupt schlieſst, so ist die Richtigkeit dieser Behauptung ebensowenig erwiesen wie die Richtigkeit der Voraussetzung, die Essigsäure bilde Moleküle von doppeltem Molekulargewicht.

(1) Ber. 1878, 1287. — (2) JB. f. 1868, 80. — (3) JB. f. 1870, 62. — (4) Daselbst S. 66.

4*

Ueberhaupt sollte Horstmann aus Seinen Versuchen mit Essigsäuredampf, der mit großen Mengen von Luft vermischt ist, keine Schlüsse ziehen auf die Constitution des unvermischten Essigsäuredampfes. Und wenn L. Troost (1) für die Essigsäure unter sehr geringem (très-faible) Druck die normale Dampfdichte beobachtet hat, so hat unterdeſs Alex. Naumann (2) gezeigt, daſs für die Untersalpetersäure, bei welcher angesichts vielseitiger Beobachtungen (3) Horstmann eine Dissociation wohl nicht in Abrede stellen kann, bei gleicher Temperatur mit abnehmendem Druck eine Zunahme der Zersetzung eintritt. Ja sogar in derselben Mittheilung Troost's (1), welche Horstmann gegen die Dissociation des Essigsäuredampfes anzieht, ist erwähnt, daſs der Untersalpetersäuredampf bei 27° unter sehr schwachem Druck 4 Volume einnehme, also die theoretische Dichte von NO_2 der vollständig dissociirten Untersalpetersäure N_2O_4 zeige. Schon hierdurch allein waren doch Horstmann hinsichtlich der Beweiskraft Seiner Versuche für die Constitution des Essigsäuredampfes an sich unter höherem Druck gewichtige Bedenken recht nahe gelegt.

Auch H. Kopp (4) hat zu A. Naumann's (5) Methode der Molekulargewichtsbestimmung einige Bemerkungen gemacht. Er rechtfertigt es zunächst, daſs — wogegen sich Naumann verwahrt hatte — von Horstmann (6) „Dampfdichte" substituirt worden sei, wo Naumann nur von „Molekulargewicht" reden zu können glaubte. Dann aber erinnert Er daran, daſs bezüglich des *Siedens von Gemengen* schon Wanklyn (7) darauf aufmerksam gemacht habe, daſs bei Vernachlässigung der Adhäsion für den Fall, daſs eine aus zwei Substanzen nach gleichen Gewichten derselben zusammengesetzte Mischung der Destillation unterworfen werde, die relative übergehende Menge jeder der beiden Substanzen gegeben sein müsse durch das Product aus der Spannkraft ihres Dampfes bei dem Siedepunkt

(1) Dieser JB. S. 34. — (2) Dieser JB. bei Dissociation. — (3) JB. f. 1867, 177; f. 1868, 78, 177. — (4) Ber. 1878, 689. — (5) JB. f. 1877, 59 bis 61. — (6) Ber. 1878, 204. — (7) Lond. R. Soc. Proc. 12, 534; Ann. Chem. Pharm. 128, 328.

der Mischung in ihre Dampfdichte. Eingehender behandele Berthelot (1) die Frage. Ausdrücklich hervorhebend, daſs bei wechselseitiger Einwirkung der zwei Substanzen und Bildung einer Mischung der Erfolg etwas abgeändert sei, lege Derselbe dar, daſs wenn zwei Substanzen zusammen zur Verflüchtigung gebracht werden, wo der Siedepunkt die Temperatur sein müſste, bei welcher die Summe der Dampftensionen dem Luftdruck das Gleichgewicht hält ($p + P = b$), die zugleich verdampfenden Mengen der beiden Substanzen, ohne daſs das Gewichtsverhältniſs, in welchem die letzteren vorhanden sind, einen Einfluſs ausübt, stehen müssen im Verhältniſs der Producte aus den Dampftensionen in die zugehörigen Dampfdichten. Man könnte sagen, daſs diese Darlegung dafür genüge, voraussehen zu lassen, daſs sich so, wie dieſs Naumann gethan, das Dampfdichte- beziehungsweise Molekulargewichtsverhältniſs zweier Substanzen, deren Dampftensionen für die Verflüchtigungstemperatur bekannt sind, ableiten lasse, oder das Dampftensionsverhältniſs zweier Substanzen, wenn das Dampfdichte- beziehungsweise Molekulargewichtsverhältniſs für dieselben bekannt ist (2). Aber man müsse sagen, daſs dieſs nicht vorausgesehen worden sei. Naumann sei von den Resultaten aus, welche ihm Seine Versuche über die Destillation verschiedener mit Wasser nicht mischbarer Substanzen durch eingeleiteten Wasserdampf ergaben, zu der Erkenntniſs der hier besprochenen Beziehung gelangt (3).

J. Moser (4) benutzt zur *Bestimmung geringer Dampfspannungen*, insbesondere von *Salzlösungen* bei gewöhnlicher Temperatur, einen Apparat, dem folgendes Princip zu Grunde

(1) Compt. rend. **57**, 430; Ann. Chem. Pharm. **128**, 321. — (2) Siehe diesen JB. S. 39. — (3) H. Kopp weist noch besonders darauf hin, daſs im JB. f. 1863, 59 (Berichterstatter: Engelbach) über Wanklyn's Mittheilung berichtet, bezüglich der Berthelot'schen aber in Betreff der allgemeineren Resultate gesagt sei, daſs Dieser zu einem völlig gleichlautenden Ergebniſs gekommen sei (was nicht der Fall ist). — (4) Berl. Acad. Ber. 1878, 868 bis 875.

liegt. Zwei U-Röhren, die eine mit Wasser, die andere mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt, sind durch ein T-Rohr verbunden, dessen dritter Arm zur Luftpumpe führt. Wären die unverbundenen Enden dieser U-Röhren offen, dann würde der Apparat in bekannter Weise zur Bestimmung der specifischen Gewichte dienen können. Wird indessen das freie Ende jeder der beiden U-Röhren geschlossen, der Apparat evacuirt und ein kleiner Ueberdruck durch Eintritt weniger Luft durch das T-Rohr hergestellt, dann hält der Druck der Flüssigkeitssäule zwischen den Niveaux der Lösung plus der Spannung des Dampfs über der Lösung das Gleichgewicht dem Druck der Flüssigkeitssäule zwischen den Niveaux des Wassers plus der Spannung des Dampfes über reinem Wasser. Somit ist die Verminderung der Spannung des Wasserdampfs über einer Salzlösung gegen die Spannung des Dampfs über reinem Wasser bestimmt. Es wurden folgende Werthe beobachtet :

Chlorzink.

g $ZnCl_2$ auf 100 g H_2O	: 25	50	75	100	125
mm Wasser Verminderung bei 20,2°	: 19,5	39,8	69,9	101,9	133,6.

Jodcadmium.

g CdJ_2 auf 100 g Wasser	: 10	20	40	80
mm Wasser Verminderung bei 30°	: 2,6	4,0	9,7	21,0.

Zinksulfat.

g $ZnSO_4$ auf 100° Wasser	: 20	50
mm Wasser Verminderung bei 30°	: 18,4	39,9.

Kupfersulfat.

g $CuSO_4$ auf 100 g Wasser	: 25
mm Wasser Verminderung bei 30°	: 12,0.

Schliefslich erörtert Moser noch die Beziehung zwischen der Dampfspannung, den von Ihm (1) beobachteten elektromotorischen Kräften und der Hittorf'schen Ueberführungszahl im Sinne und der Bezeichnungsweise von Helmholtz (1).

(1) JB. f. 1877, 153.

F. M. Raoult (1) hat *Dampfspannungen* und *Gefrierpunkte* von *Salzlösungen* bestimmt, welche 4,5 g Salz in 100 g Wasser enthielten. Die folgende Tabelle enthält die Gefrierpunktserniedrigungen und die Spannungsverminderungen, getheilt durch das Gewicht des in 100 Wasser gelösten Salzes, also bezogen auf einprocentige Lösungen.

Salz	Gefrierpunkts-erniedrigung	Dampfspannungs-verminderung
Quecksilberchlorid	0,048	0,058 . 7,6
Quecksilbercyanid	0,059	0,087 . 7,6
Bleinitrat	0,104	0,110 . 7,6
Baryumnitrat	0,145	0,187 . 7,6
Silbernitrat	0,145	0,160 . 7,6
Rothes Kaliumprussiat	0,146	0,165 . 7,6
Neutrales Kaliumchromat	0,200	0,218 . 7,6
Kaliumsulfat	0,210	0,201 . 7,6
Kaliumjodid	0,215	0,225 . 7,6
Kaliumchlorat	0,215	0,240 . 7,6
Kaliumnitrat	0,245	0,280 . 7,6
Ammoniumsulfat	0,278	0,230 . 7,6
Kaliumbromid	0,295	0,310 . 7,6
Natriumnitrat	0,347	0,380 . 7,6
Ammoniumnitrat	0,378	0,361 . 7,6
Kaliumchlorid	0,446	0,450 . 7,6
Natriumchlorid	0,600	0,604 . 7,6
Ammoniumchlorid	0,689	0,565 . 7,6.

Fr. Guthrie (2) giebt weitere (3) Beispiele von *Kryohydraten* und Kryogenen.

Substanz	Niederste Temperatur des Kryogens	Erstarrungstemperatur des Kryohydrats	Wassermoleküle des Kryohydrats
Baryumhydrat . .	— 0,5°	— 0,5°	565
Strontiumhydrat .	— 0,09°	— 0,1°	1468
Calciumhydrat . .	— 0,18°	— 0,15°	1116
Kali	—19,2°	—	—
K_2MnO_8 Kaliumpermanganat .	— 0,52°	— 0,57°	608,8

(1) Compt. rend. 87, 167. — (2) Phil. Mag. [5] 6, 35 bis 44. — (3) JB. f. 1876, 48; f. 1875, 66, 67; f. 1874, 41.

Substanz	Niederste Temperatur des Kryogens	Erstarrungstemperatur des Kryohydrats	Wassermoleküle des Kryohydrats
Bleiacetat . .	— 1,7°	— 1,4°	82,3
$ZnSO_4$ K_2SO_4 . .	— 1,01°	— 1,25°	167,4
K_4FeCy_6 Kaliumferrocyanid .	— 1,61°	— 1,7°	151,6
Kaliumferricyanid .	— 3,9°	— 3,9°	—
Harnstoffnitrat . .	— 4,5°	— 4°	72,8
Kaliumoxalat . .	— 6,2°	— 6,3°	17,3
Fluornatrium . .	— 3,2°	— 5,6°	—
Quecksilbercyanid .	— 0,6°	— 0,45°	174
Zinkacetat . .	—	— 5,9°	—
Kaliumcyanid . .	—21,1°	—33°	—
Natriumoxalat . .	—	— 1,7°	—
Cadmiumchlorid .	— 3,3°	—	—
Nickelchlorid . .	—10,35°	—	—
Natriumcitrat . .	—11,3°	—	—
Calciumacetat . .	—11,8°	—	—
Kobaltchlorid . .	—15,35°	—	—
Manganchlorid . .	—28,0°	—40°	—
Natriumformat . .	—14,3°	—	—
Gerbsäure . .	— 1,5°	—	—
Schweflige Säure .	—	— 1,5°	—
Borsäure . . .	— 1,5°	— 0,7°	—
Arsensäure . .	— 0,3°	— 0,5°	—

Versuchsergebnisse bezüglich der Ausscheidung aus verschieden concentrirten Lösungen von *unterschwefligsaurem Natron* und von *Citronensäure* geben die nachfolgenden Tabellen:

$Na_2S_2O_3$ Gew.-Proc.	Entstehungstemperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
1	— 0,1°	Eis
2	— 0,4	„
3	— 0,65	„
5	— 1,2	„
6	— 1,5	„
10	— 2,5	„
15	— 3,9	„
20	— 5,45	„
30	— 9,5 bis — 11,0	„
30	—11	Kryohydrat.

Wasserfreie Citronensäure	Entstehungstemperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
10	— 1,1	Eis
20	— 2,8	"
30	— 5	"
40	— 8,5	"
42,62	— 9,2	Kryohydrate
45	— 11,3	Bei diesen Temperaturen mag gewöhnliches Hydrat, Subkryohydrat oder sogar Eis gebildet werden.
45,93	— 11,7	
47,06	— 12,2	
50,7	— 13,7	
51,5	— 15	

Fr. Guthrie (1) hat im Anschluſs an Seine (2) Versuche über Kryohydrate auch die *Scheidung des Wassers von krystallisirten Körpern* durch einen trockenen Luftstrom untersucht, insbesondere für das *Chlorbaryumhydrat* $BaCl_2, 2 H_2O$. Von letzterem wird bei gewöhnlichem Barometerstand in einem Strom trockener und kohlensäurefreier Luft ein Wassermolekül bei allen Temperaturen oberhalb 25° entfernt, das andere bei allen Temperaturen oberhalb 60°. Guthrie theilt ferner einige Beobachtungen mit bezüglich des *Einflusses von Glycerin auf die Farbe einiger Salze.* Wasserfreies Kupfersulfat löst sich in Glycerin mit hellsmaragdgrüner Farbe, Chlorkobalt giebt ein schönes Carmin u. s. w.

Ch. Tomlinson (3) giebt weitere (4) Beobachtungen bezüglich der Abhängigkeit *der Krystallisation übersättigter Lösungen,* insbesondere von Natriumsulfat, von der Windrichtung und der Witterung überhaupt. In der Absicht, zu erforschen, warum Oele (wie Terpentin, Lavendelöl, Paraffinöl) in oxydirtem Zustand als nuclei (5) wirken und in reinem Zustand nicht, beobachtete Derselbe (6), daſs frisch destillirtes Cajeputöl gegen eine übersättigte Natriumsulfatlösung inactiv war, nach dem Schütteln mit Ozon aber activ. Wenn frisch dargestellte Holzkohle inactiv ist, durch Liegen an der Luft aber

(1) Phil. Mag. [5] 6, 105 bis 115. — (2) Dieser JB. S. 55. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 27, 121 bis 125. — (4) JB. f. 1877, 80. — (5) JB. f. 1870, 44. — (6) Lond. R. Soc. Proc. 27, 290.

Activität erlangt, so hängt letztere von der Beschaffenheit der in den Poren enthaltenen Luft ab.

Ch. Tomlinson (1) zieht aus Versuchen über den Einflufs der *Gefäfswände* auf die Erhaltung des Zustandes der *Uebersättigung* den Schlufs, dafs die Uebersättigung durch die Adhäsion der Lösung an die Gefäfswände Bestand hat, verbunden mit der Spannung der Oberfläche. Wird irgendwie ein Theil der Lösung von dem Zusammenhang mit den Gefäfswänden abgesondert, so entsteht plötzliche Krystallisation.

D. Gernez (2) hat in einer besonderen Monographie die *allgemeinen Eigenschaften übersättigter Lösungen* abgehandelt. Seine und Anderer einschlägige Untersuchungen sind ihrer Zeit in diesen Berichten besprochen worden.

E. Bourgoin (3) hat die *Löslichkeit einiger organischen Säuren in Alkohol und Aether* bei 15° bestimmt durch Titriren mit Barytwasser. Die Tabelle giebt die von 100 Gew.-Thl. des Lösungsmittels aufgenommenen Mengen.

Säuren	Aether	Absoluter Alkohol	Alkohol von 90 Grad
Oxalsäure	1,266	23,73	14,70
Bernsteinsäure	1,265	7,51	12,59
Weinsäure	0,400	25,604	41,185
Citronensäure	2,26	75,90	52,85
Gallussäure	2,56	38,79	23,31
Benzoësäure	31,35	46,68	41,62
Salicylsäure	50,47	49,63	42,09
Phtalsäure	0,684	10,08	11,70.

E. Bourgoin (4) hat die *Löslichkeit* von *Salicylsäure* und von *Benzoësäure* zwischen 0° und 75° in Wasser durch Titriren mit Barytwasser ermittelt. Die aus den Bestimmungen construirten Löslichkeitscurven ergaben von 5 zu 5° folgende Mengen (g) der Säuren in 1 l Wasser :

(1) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 189 bis 195. — (2) Ann. de l'Éc. Normale [2] **7**, 9 bis 72. — (3) Ann. chim. phys. [5] **13**, 400; Bull. soc. chim. [2] **29**, 242. — (4) Ann. chim. phys [5] **15**, 161 bis 172; Compt. rend. **87**, 62.

Temperatur	Salicylsäure	Benzoësäure
0°	1,50	1,70
5	1,65	1,85
10	1,90	2,10
15	2,25	2,45
20	2,70	2,90
25	3,25	3,45
30	3,90	4,10
35	4,65	4,80
40	5,55	5,55
45	6,65	6,50
50	8	7,75
55	9,80	9,40
60	12,25	11,55
65	15,55	14,80
70	19,90	17,75
75	25,50	22.

H. Ost (1) hat die *Löslichkeit der drei Oxybenzoësäuren und der Benzoësäure in Wasser* untersucht. Alle vier Säuren, am auffallendsten die Salicylsäure, gebrauchen zum vollständigen Auskrystallisiren aus verdünnten Lösungen viel längere Zeit als aus concentrirten. Aus verdünnten Lösungen, z. B. aus solchen, welche 1 Thl. Säure auf 400 Thl. Wasser enthalten, krystallisirt die Salicylsäure bei 0° nur äufserst langsam; sie hat, auch nachdem schon Krystallisation eingetreten ist, grofse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, so dafs nach 14 Tagen der Gehalt der Lösung immer noch abnimmt. Lösungen von 1 : 600 und schwächere krystallisiren bei 0° überhaupt nicht mehr, dagegen ist bei heifs bereiteten Lösungen von 1 : 50 oder 1 : 100 schon nach 24stündigem Stehen im Eis die Salicylsäure soweit auskrystallisirt, dafs nahezu das richtige Löslichkeitsverhältnifs von etwa 1 : 1000 erreicht ist. Es macht sich also ein entschiedener Einflufs der Masse des ausgeschiedenen festen Körpers auf das gelöst Bleibende geltend. Andere Substanzen, z. B. chlors. Kali, salpeters. Kali und Kochsalz krystallisiren

(1) J. pr. Chem. [2] 17, 228.

auch bei Anwendung verdünnter Lösungen beim ruhigen Stehen rasch und vollständig aus; nur wenn die Krystallausscheidung eine sehr geringe ist, zeigen sich auch bei diesen anorganischen Salzen Spuren von Uebersättigung. Die richtigen Löslichkeitsverhältnisse sind bei 0° für

Salicylsäure (1) .	.	1 : 1050 bis 1 : 1100
Benzoësäure (1) .	.	1 : 640
Paraoxybenzoësäure	.	1 : 580
Oxybenzoësäure	.	1 : 265.

J. M. Eder (1) hat die *Löslichkeitsverhältnisse von Silbersalzen,* insbesondere die Löslichkeit des *Silbernitrats* in Alkohol untersucht.

Bei 15° lösen 100 Gew.-Thl. Weingeist :

von	95	80	70	60	50	40	30	20	10 Vol.-Proc. Alkohol
an Silbernit.	3,8	10,3	22,1	30,5	35,8	56,4	73,7	107	158 Gew.-Thl.

Bei 50° lösen 100 Gew.-Thl. Weingeist :

von	95	60	40	20	Vol.-Proc. Alkohol
an Silbernitrat	7,3	58,1	98,3	214	Gew.-Thl.

Bei 75° lösen 100 Gew.-Thl. Weingeist :

von	95	80	60	40	20 Vol.-Proc. Alkohol
an Silbernitrat	18,3	42,0	89,0	160	340 Gew.-Thl.

Die Löslichkeit steigt also mit dem Wassergehalt des Alkohols und mit dessen Temperatur. Aus warmem Alkohol krystallisirt das Silbernitrat beim Erkalten leicht in schönen dünnen Tafeln. — In reinem Aether, sowie in mit Wasser gesättigtem ist das Silbernitrat nur in Spuren löslich. Ein Alkoholgehalt des Aethers steigert das Lösungsvermögen wesentlich. 100 Gew.-Thl. eines Gemisches von 1 Vol. Alkohol von 95 Vol.-Proc. mit 1 Vol. reinen Aethers lösen bei 15° 1,6 Gew.-Thl. Silbernitrat auf; 100 Gew.-Thl. eines Gemisches von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Aether lösen 2,3 Gew.-Thl. Silbernitrat. 100 Gew.-Thl. Wasser, welches mit Aether gesättigt ist, vermögen bei 15° 88,4 Thl. Silbernitrat aufzulösen. — Von *Silber-*

(1) Vgl. diesen JB. S. 59. — (2) J. pr. Chem. [2] **XV**, 44.

sulfat werden 0,58 Gew.-Thl. aufgenommen von 100 Gew.-Thl. Wasser von 18°. Die Gegenwart von Alkalisulfaten bewirkt nur eine sehr geringe Erhöhung dieser Löslichkeit, am günstigsten wirkt Ammonsulfat, dessen 15procentige Lösung 0,85 Gew.-Thl. Silbersulfat bei 18° in 100 Gew.-Thl. aufnahm.

A. Lamy (1) hat die *Löslichkeit des Kalks* in Wasser bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Zahlen der nachstehenden Tabelle geben die Mengen an wasserfreiem Kalk, welche in 1000 g der Lösung enthalten sind. Die ursprünglich veränderliche Löslichkeit der verschiedenen, mehr oder weniger stark und lang erhitzten Proben strebt nach einer Grenze, welche in drei bis sechs Monaten erreicht wird. Wie verschieden aber auch die Löslichkeit des Kalks und deren Aenderung je nach Ursprung, Beschaffenheit u. s. w. sein mag, sie zeigt zwischen 15° und 45° die Besonderheit einer Einbiegung der Löslichkeitscurve nach oben, wenn man die Temperaturen als Abscissen und die zugehörigen Löslichkeiten als Ordinaten aufträgt. Dabei zeigt das oberhalb 60° auskrystallisirende Hydrat die gleiche chemische Zusammensetzung (CaO, H_2O), Krystallform und Dichte, wie das bei gewöhnlicher Temperatur entstandene Hydrat.

Temperatur	Kalk aus Nitrat durch Fällung mit Ammoniumcarbonat	Kalk aus Marmor	Kalk, entwässert oder der Rothgluth ausgesetzt
0°	1,362	1,381	1,430
10	1,311	1,342	1,384
15	1,277	1,299	1,348
30	1,142	1,162	1,195
45	0,996	1,005	1,033
60	0,844	0,868	0,885
100	0,562	0,576	0,584.

A. Kossel (2) verzeichnet in einer noch fortzusetzenden Abhandlung über die chemischen Wirkungen der *Diffusion* zu-

(1) Compt. rend. 86, 333; Ann. chim. phys. [5] 14, 145. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 158 bis 176.

nächst diejenigen Fälle, welche Er in der Literatur angegeben fand. Die beobachteten Vorgänge finden eine befriedigende Erklärung durch die Resultate über die chemischen Wirkungen des Wassers und über die Constitution wässeriger Salzlösungen. Da die Zersetzungsproducte der Salze durch das Lösungswasser ein Diffusionsvermögen haben, welches mehr oder weniger von dem des ursprünglichen Salzes verschieden ist, so mufs die Zusammensetzung des Diffusats einer solchen Lösung von der ursprünglichen Lösung abweichen. Eine *Eisenchlorid*lösung, für welche durch Krecke (1) und durch G. Wiedemann (2) eine theilweise Zersetzung nachgewiesen ist, wurde der Dialyse durch Pergamentpapier gegen 1 l Wasser unterworfen. Es diffundirte mehr Salzsäure, als dem diffundirten Eisenoxyd äquivalent ist. Bei Lösungen von *Chlormagnesium* diffundirt die Basis schneller. Bei *Brechweinstein* geht das Kalium schneller als das Antimon in die Aufsenflüssigkeit über. *Jodlithium* wurde durch Dialyse nicht zersetzt. Die Verbindung von *Pepton* mit *Chlorcalcium* ergab eine Abnahme des Calciums im Dialysator. Bezüglich der Verbindung von *Syntonin* mit *Quecksilberchlorid* konnte die Einwirkung des Wassers zunächst noch nicht als zersetzende gelten; weitere Versuche zeigten aber, dafs das Wasser und demgemäfs auch die Dialyse eine zersetzende Wirkung auf das Quecksilberchlorid-Eiweifs ausüben, indem sie demselben Salzsäure und Quecksilberoxyd entziehen. Hinsichtlich der im Blutserum enthaltenen Verbindung von *Eiweifs* mit *kohlensaurem Natron* wurde Pferdeblutserum mehrere Tage der Dialyse unterworfen; dabei zeigte sich die Menge des dialysirten Albumins nicht äquivalent der Menge des dialysirten kohlensauren Natrons, wonach auch die Verbindung des Albumins mit kohlensaurem Natron durch Dialyse zerlegt wird.

R. Rother (3) weist darauf hin, dafs sich die *Dialyse* auch zur *Concentration* verdünnter Lösungen benutzen lasse, wenn

(1) JB. f. 1871, 111. — (2) JB. f. 1874, 100; auch dieser JB. bei Dissociation. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 7, 676.

die Anwendung von Wärme vermieden werden mufs. Wenn z. B. der Dialysator mit einer concentrirten Lösung einer Colloïdalsubstanz in eine verdünnte Lösung eines Krystalloïds eingetaucht wird, so geht das überschüssige Wasser des letzteren mehr oder weniger rasch in den Dialysator und hinterläfst eine äufserst concentrirte Lösung des Krystalloïds.

P. M. Heringa (1) erörtert die Unvollkommenheit der gegenwärtigen *Theorien der Capillarerscheinungen* von Laplace, Gaufs und Poisson.

W. C. Unwin (2) theilt Versuche mit über den *Ausflufs von Wasser* aus Oeffnungen bei verschiedenen Temperaturen.

W. Spring (3) macht eine vorläufige Mittheilung über die *Vereinigung des feinen Pulvers fester Körper durch Druck.* Den verfügbaren Druck vermittels der angewandten Vorrichtung schätzt Derselbe auf 20000 atm. *Kaliumnitrat* und *Natriumnitrat* bildeten nach dem Zusammendrücken in ihrer Masse gleichartige, durchscheinende harte Blöcke. Pappel*holz*sägemehl bildete ebenfalls einen Block von gröfserer Härte als das ursprüngliche Holz, aber schieferähnlich und leichter trennbar senkrecht zur Richtung des Drucks. Trockenes Kreidepulver lieferte eine zerbrechliche zusammenhängende Masse, mit der man schreiben konnte. Spring hebt die geologische und die technische Bedeutung des beobachteten Verhaltens hervor.

Thermochemische Untersuchungen.

J. P. Joule (4) hat das *mechanische Aequivalent der Wärme* durch gröfsere Genauigkeit Seiner (5) Versuche über Reibung von Wasser nach einer kurzen Notiz jetzt gefunden zu 772,55 foot-pounds, bezogen auf die Seehöhe in der Breite von Green-

(1) Arch. néerland. 13, 1 bis 34. — (2) Phil. Mag. [5] 6, 281. — (3) Bull. de l'Acad. royale de Belgique [2] 45, no 6, juin 1878. — (4) Lond. R. Soc. Proc. 27, 38. — (5) JB. f. 1850, 36.

wich, wenn als Wärmeeinheit diejenige Wärme genommen wird, welche 1 pound im Vacuum gewogenes Wasser von 60° auf 61° bringt.

J. Loschmidt (1) setzt Seine (2) Erörterungen bezüglich des *Wärmegleichgewichts* eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft fort.

L. Boltzmann (3) hat in einer Abhandlung über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der *mechanischen Wärmetheorie* und der *Wahrscheinlichkeitsrechnung,* respective den Sätzen über Wärmegleichgewicht, das Problem, die Wahrscheinlichkeit eines gewissen Zustandes eines Körpers zu finden und dessen Beziehung zum zweiten Hauptsatze eingehend discutirt. Dabei ist der Begriff „Zustand des Körpers“ in der weitesten Bedeutung des Wortes aufzufassen. Es ist darunter der Inbegriff der Werthe aller jener Variabeln zu verstehen, durch welche die Position, Geschwindigkeitsgröfse und Geschwindigkeitsrichtung jedes Atoms des Körpers bestimmt wird. Derselbe (4) entwickelt noch einige neue auf dieses Problem bezügliche Sätze.

S. T. Preston (5) hat ein Verfahren angegeben, mittelst dessen man *durch Diffusion von Gasen mechanische Arbeit gewinnen* kann. Er denkt sich einen Cylinder, welcher durch einen beweglichen Stempel in zwei Abtheilungen getheilt wird. Der Stempel soll aus einem porösen Stoffe, wie etwa Pfeifenthon oder Graphit, bestehen. In den beiden Abtheilungen des Cylinders sollen sich zwei verschiedene Gase befinden, z. B. Sauerstoff und Wasserstoff. Wenn nun beide Gase anfangs gleichen Druck haben, so dringt der Wasserstoff durch den porösen Stempel schneller hindurch als der Sauerstoff. Dadurch entsteht eine Druckverminderung an der Wasserstoffseite und eine Druckvermehrung an der Sauerstoffseite, so dafs der Stempel mit einer gewissen

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 76, 209 bis 220. — (2) JB. f. 1876, 68. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 76, 873; im Ausz. Phil. Mag. [5] 5, 286. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 1 bis 46. — (5) Nature, Nov. 8, 1877, p. 31 and Jan. 10, 1878, p. 202.

Kraft in Bewegung gesetzt und eine mechanische Arbeit geleistet werden kann, welche sich äufserlich nutzbar machen läfst. Zugleich wird bei der Bewegung des Stempels das Gas an der Seite, wo es sich ausdehnt, kälter und an der Seite, wo es zusammengedrückt wird, wärmer; somit geht Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper über. Diese beiden Umstände nun hatte Preston als dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie widersprechend betrachtet. — Dem gegenüber hat nun R. Clausius (1) darauf hingewiesen, dafs nur dann ein Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie bestehen würde, wenn die Verwandlung von Wärme in Arbeit und der Wärmeübergang aus dem kälteren in den wärmeren Körper so stattgefunden hätte, dafs dabei der veränderliche Stoff am Schlusse der Operation sich wieder in seinem ursprünglichen Zustande befände und dafs man es daher mit einem Kreisprocesse zu thun hätte. Die beiden Gase aber sind am Anfange ungemischt und am Schlusse gemischt. Da die Gase durch die Molekularbewegung, welche wir Wärme nennen, sich um so schneller zu mischen suchen, je höher die Temperatur ist, so hat man es hier mit einer Wirkung der Wärme zu thun, welche der Ausdehnung eines Gases durch die Wärme zu vergleichen ist, und man hat daher den gemischten Gasen eine gröfsere Disgregation zuzuschreiben als den ungemischten. Da nun die Vermehrung der Disgregation eine positive Verwandlung ist, so kann sie die Verwandlung aus Wärme in Arbeit und den Uebergang von Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper, welche beide negative Verwandlungen sind, compensiren. — Hiernach stimmt Preston (2) der Auffassung von Clausius zu.

C. Puschl (3) giebt die Grundzüge einer *aktinischen Wärmetheorie*. Die kinetische Theorie nehme auf die feststehende Thatsache keine Rücksicht, dafs ein warmer Körper nicht blofs

(1) Ann. Phys. [2] 4, 341; Phil. Mag. [5] 6, 287. — (2) Nature, May 23, 1878, p. 92; Phil. Mag. [5] 6, 400. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 471 bis 500.

durch Berührung mit kälteren Körpern, sondern auch durch Ausstrahlung mit beträchtlicher Geschwindigkeit Wärme verlieren könne; sie sei durchaus unvermögend, eine rasche Vernichtung oder Erzeugung von Atomgeschwindigkeiten durch bloſse Erzeugung oder Vernichtung von Aetherwellen irgendwie verständlich zu machen und versuche es auch nicht. Nach der von Puschl angeregten aktinischen Theorie dagegen besteht ein wesentlicher Theil von der Wärme jedes Körpers in strahlender, zwischen seinen Atomen diffundirter Wärme, somit in lebendiger Kraft des dazwischen vorhandenen Aethers. Durch die so angesammelte Strahlenmenge in intensivste Vibration versetzt, übt dieses Medium auf die in ihm schwebenden Atome durch die bezüglichen Bestrahlungsdifferenzen, d. h. durch die auf entgegengesetzten Seiten der einander bestrahlenden opaken Atome durchschnittlich obwaltende und mit deren Stellungen wechselnde Ungleichheit seiner Elasticitätskräfte, verhältniſsgemäſs intensive bewegende Kräfte aus, durch welche dieselben je nach ihren momentanen Stellungen abwechselnd verzögert und beschleunigt, also ihre lebendigen Kräfte in dem entsprechenden Betrage auf Erzeugung von Aetherwellen verwendet und unter Verbrauch von solchen wieder ersetzt werden. Die auf solche Weise durch seine Strahlenwärme in Gang erhaltene Bewegung der Atome eines Körpers begründet zugleich durch ihre Fortpflanzung in dessen Masse sein thermisches Leitungsvermögen, auf welches die Diffusion der Strahlenwärme, wegen der auch die enorme Concentration derselben bedingenden auſserordentlichen Kleinheit ihrer mittleren Weglänge nur sehr langsam vor sich gehend, für gewöhnlich keinen erkennbaren Einfluſs zu haben scheint. Abgesehen von der Bewegung, welche nach dem Gesagten die Atome als Ganze besitzen, kann die nur annäherungsweise als absolut starr zu betrachtende Substanz derselben sich bei den obwaltenden Störungen in einem gewissen Erregungszustande befinden und dadurch ihrerseits minimale, durch Diffusion zwischen den Atomen sich ansammelnde Aetherwellen erregen, deren spectrale Zusammensetzung

für die innere Structur der Atome charakteristisch und mit ihr veränderlich ist.

E. J. **Mills** (1) giebt einige Notizen über die allgemeinen Aenderungen des *Nullpunkts der Thermometer* durch Erhöhung der Temperatur und des Drucks, neben welchen aber jedes einzelne Thermometer noch seine besonderen Eigenthümlichkeiten zeige. Zur Erreichung einer größeren Zahl *fester Temperaturpunkte* empfiehlt er die Bestimmung der Schmelzpunkte sehr reiner Substanzen.

J. M. **Crafts** (2) beschreibt und veranschaulicht durch Abbildungen eine neue Form des *Luftthermometers*, insbesondere zur *Bestimmung hoher Siedepunkte*, von welchen Er folgende beobachtet hat :

Substanz	Siedepunkt		Bemerkungen
Reines Anthracen	755 mm	14 bis 15° unter d. Siedep. d. Quecks.	
Anthrachinon . .	758,5	17,2 bis 18° über „ „ „ „	—
Phtalsäurephenon $H_4C_6(COC_6H_5)_2$	—	17 bis 21° unter „ „ „ „	zersetzt sich
Diphenylendisulfid $(C_6H_4)_2S_2$ . .	765	8 bis 9° über „ „ „ „	Schmelzp. 154° corr.
Tetraphenylmethan $C(C_6H_5)_4$ . .	754	2 bis 1° unter „ „ „ „	—

Edison (3) beschreibt unter dem Namen *Mikrotasimeter* eine äußerst empfindliche Vorrichtung, um sehr kleine Unterschiede der Temperatur oder des Feuchtigkeitsgrads in Folge der dadurch bewirkten Ausdehnung oder Zusammenziehung zu messen.

F. **Fischer** (4) hat die Aufführung von *Pyrometern* fortgesetzt (5).

A. **Crova** (6) *mißt hohe Temperaturen* durch die spectrometrische Analyse des von den glühenden Körpern ausgesandten Lichts. Nimmt man als fixirte Strahlen diejenigen von der

(1) Phil. Mag. [5] **8**, 62. — (2) Ann. chim. phys. [5] **14**, 409 bis 426. — (3) Compt. rend. **87**, 269; Chem. News **39**, 56; Dingl. pol. J. **229**, 266. — (4) Dingl. pol. J. **230**, 319 bis 325; im Ausz. Chem. Centr. 1879, 1. — (5) JB. f. 1877, 92. — (6) Compt. rend. **87**, 979.

Wellenlänge 676 und 523, so ergeben sich nach diesem willkürlichen Maſsstab folgende optische Grade verschiedener leuchtender Quellen :

In der Rothgluth einer Gaslampe erhitztes Platinblech . . .	524
In der Rothweiſsgluth eines Gaslöthrohrs erhitztes Platinblech	810
Moderateurlampe mit Rapsöl	1000
Stearinkerze	1162
Leuchtgas bei Argand-Brenner	1373
Licht von Sauerstoff und Leuchtgas auf Kalk	1806
Elektrisches Licht von 60 Bunsen-Elementen	3060
Sonnenlicht	4049.

Dieses neue Verfahren gestattet die Messung von Temperaturen über diejenigen hinaus, welche das Luftthermometer zu erkennen gestattet und welche nicht über die Erweichungstemperatur des Porcellans hinausgehen. Dasselbe gestattet ferner die Temperaturmessung in der Entfernung, wie namentlich bei der Sonne und den Sternen.

L. Cresti (1) beschreibt einen *Thermoregulator* für Luftbäder. Ein gröſserer gläserner Hohlkörper, welcher in das Luftbad eingeschoben wird, dient als empfindliches Luftthermometer und regulirt auſserhalb des Luftbades eine Vorrichtung für Gaszufluſs.

G. L. Andreae (2) beschreibt einen empfindlichen einfachen *Temperaturregulator.*

A. Ritter (3) erörtert die Temperaturfläche der feuchten Luft und der Kohlensäure (4).

Derselbe (5) giebt die Zeichnungen zweier Modelle der Temperaturfläche des Wassers.

M. Levy (6) sucht als allgemeines *Ausdehnungsgesetz* zu beweisen, daſs beim Erwärmen eines beliebigen Körpers unter constantem Volum der Druck auf die unbeweglichen Wände

(1) Ber. 1878, 2030 (Corresp.) aus Gazz. chim. ital. 8, 292. — (2) Ann. Phys. [2] 4, 614 bis 615. — (3) Ann. Phys. [2] 4, 482 bis 485, 550 bis 554. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 81. — (5) Ann. Phys. [2] 3, 614. — (6) Compt. rend. 87, 449, 488, 554, 649, 676, 826; Phil. Mag. [5] 6, 397, 466.

des einschliefsenden Gefäfses nur durchaus streng proportional der Temperatur sein könne. — Dagegen erheben Einwände: H. F. Weber (1), L. Boltzmann (2), R. Clausius (3), Massieu (4), de Saint-Venant (5) unter Bezugnahme auf frühere eigene (6) Entwicklungen.

Nach H. F. Wiebe (7) scheint die absolute *Ausdehnung der starren Elemente* eine periodische Function des Atomgewichts zu sein.

Carnelly (8) hat eine Zunahme des *Ausdehnungscoëfficienten der Elemente* mit abnehmendem Schmelzpunkt beobachtet bei 26 von 31 untersuchten; die fünf Ausnahmen bildeten Arsen, Antimon, Wismuth, Tellur und Zinn.

C. Vincent und Delachanal (9) haben die *Dichte und Ausdehnung des flüssigen Methylchlorids* bestimmt:

Temperatur	Relatives Volum	Dichte
— 23,7°	0,96216	0,99145
0	1,00000	0,95231
13,4	1,02657	0,92880
17,9	1,03616	0,91969
23,8	1,04862	0,90875
30,2	1,06317	0,89638
39,0	1,08470	0,87886.

Nach den Beobachtungen bei 13,4°, 23,8° und 39° bestimmen sich die Ausdehnungscoëfficienten nach der Formel $V_t = V_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3)$ zu $\alpha = 0{,}00193929$; $\beta = 0{,}00000183121$; $\gamma = 0{,}000000105916$.

M. Avenarius (10) drückt das Gesetz der Abhängigkeit des *Volums einer Flüssigkeit* von der Temperatur aus durch die Gleichung $v = a + b \log (t_0 - t)$, wenn unter a und b Constanten und unter t_0 die kritische Temperatur der untersuchten Flüssigkeit verstanden wird. Angestellte Versuche er-

(1) Compt. rend. 87, 517. — (2) Compt. rend. 87, 593, 773. — (3) Compt. rend. 87, 718. — (4) Compt. rend. 87, 731. — (5) Compt. rend. 87, 713. (6) JB. f. 1855, 61. — (7) Ber. 1878, 611. — (8) Chem. News 38, 261. — (9) Compt. rend. 87, 987. — (10) N. Petersb. Acad. Bull. 24, 525 bis 533.

gaben für *Aether* v = 234,75 — 58,98 log (192,6 — t) bei constantem Druck und v = 245,09 — 63,28 log (192,6 — t) unter dem veränderlichen Druck seiner eigenen Dämpfe in zugeschmolzenen Glasröhren.

Fr. Wächter (1) berechnet die *Geschwindigkeit der Moleküle* und hiernach unter Mitbenutzung anderer beobachteter Wärmeconstanten verschiedener Substanzen die *spec. Wärme* im festen und flüssigen Zustande, die Schmelz- und Verdampfungswärme. Es möchten aber sowohl gegen die zu Grunde gelegten Anschauungen wie auch gegen die Art der Ausführung schwer wiegende Bedenken sich erheben.

Phillips (2) beweist durch eine mathematische Ableitung, daſs die beiden *specifischen Wärmen* und die Massieu'sche (3) charakteristische Function eines Körpers sich allgemein berechnen lassen, wenn für ihn die Relation zwischen dem specifischen Volum v, der absoluten Temperatur T und dem Druck p gegeben und die specifische Wärme bei constantem Druck oder diejenige bei constantem Volum für eine einzige beliebige Zustandsänderung beobachtet ist. M. Levy (4) erinnert daran, daſs Er (5) dasselbe auf anderem Wege bereits gezeigt hat.

L. F. Nilson und O. Pettersson (6) bestimmten die *spec. Wärme des Berylliums* mittelst des Bunsen'schen (7) Eiscalorimeters zu 0,4079. Daher ist das *Atomgewicht* Be = 13,8, nachdem Awdejew (8) und später Weeren (9) 4,6 Gew.-Thl. Beryllium äquivalent 1 Gew.-Thl. Wasserstoff gefunden haben, und das Atomgewicht 3 . 4,6 = 13,8 die *Atomwärme* 5,63 ergiebt, welche derjenigen des Aluminiums (5,53 und 5,87) nahe kommt. Hiernach würde die Beryllerde Be_2O_3 wie die Thonerde zu den Sesquioxyden gehören. — B. Brauner (10) hebt

(1) Ann. Chem. **191**, 309; im Ausz. Chem. Centr. 1878, 345. Berichtigung Ann. Chem. **192**, 256. — (2) Compt. rend. **86**, 1290, 1351; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **2**, 588. — (3) JB. f. 1870, 111. — (4) Compt. rend. **86**, 1391. — (5) JB. f. 1877, 87. — (6) Ber. 1878, 381; Compt. rend. **86**, 823; Ann. chim. phys. [5] **14**, 426; ausführlich Ann. Phys. [2] **4**, 554 bis 585. — (7) JB. f. 1870, 80. — (8) Pogg. Ann. 1842, **56**, 101. — (9) JB. f. 1854, 338. — (10) Ber. 1878, 872.

hervor, dafs Be = 13,8 sich nicht in das periodische System von D. Mendelejeff (1) und von L. Meyer (2) einreihen lasse und hält es nicht für unwahrscheinlich, dafs ebenso, wie den Elementen B = 11 und C = 12 bei niederer Temperatur Atomwärmen bis zu 2,5 und 1,7, oder zwischen 0° und 100° von 3,1 und 2,5 statt 6,5 zukommen, auch das ihnen nahe stehende Beryllium, Be = 9,2, eine Atomwärme von nur 3,8 besitzen wird. — Auch Lothar Meyer (3) selbst hatte kurz vorher dieses die systematische Classification der Elemente und ein weiteres die Atomwärme des Sauerstoffs betreffendes Bedenken gegen die Anerkennung von Be = 13,8 geltend gemacht und zur Lösung der Zweifel eine neue Bestimmung des Aequivalentgewichts des Berylliums gewünscht. — Nilson und Pettersson (4) halten die oben erwähnten Aequivalentgewichtsbestimmungen and Ihre Ergebnisse für sicher, erläutern ihr Versuchsverfahren und heben die Schwächen desjenigen von Reynolds (5) hervor.

Berthelot (6) hat die *spec. Wärmen* und die *Schmelzwärme* des *Galliums* bestimmt. Das Gallium schmilzt bei 30°, kann aber bis nahe 0° überschmolzen erhalten werden. Zwei Versuche, zwischen 119 und 13° und zwischen 106 und 12,5°, gaben als spec. Wärme des *flüssigen* Galliums 0,0802. Diejenige des *festen* Galliums wurde zwischen 23 und 12° gefunden zu 0,079. Demnach ist die *Atomwärme* des festen Galliums 5,52, wenn man nach den neuerlichen Bestimmungen von Lecoq de Boisbaudran (7) das Atomgewicht zu 69,9 setzt. Berthelot macht auf die Identität der spec. Wärmen des flüssigen und des festen Galliums in der Nähe der nämlichen Temperatur aufmerksam. Das Quecksilber biete die gleiche Besonderheit : 0,0319 zwischen — 40° und — 78° und 0,0333 zwischen 0 und 100° (Regnault); ebenso das Blei nach Person

(1) JB. f. 1869, 9. — (2) JB. f. 1870, 9. — (3) Ber. 1878, 576. — (4) Ber. 1878, 906. — (5) JB. f. 1877, 95. — (6) Compt. rend. 86, 786 Ann. chim. phys. [5] 15, 242; Phil. Mag. [5] 7, 75. — (7) Dieser Ber. bei Gallium.

0,032 bei gewöhnlicher Temperatur und 0,040 zwischen 350 und 400°; desgleichen das Zinn 0,056 in der Kälte und 0,063 gegen 300°; das Wismuth 0,031 in der Kälte und 0,036 gegen 320°. Sonach dürfe man annehmen, daſs die spec. Wärmen für den flüssigen und den festen Zustand aller dieser Metalle bei der nämlichen Temperatur sehr nahe liegende Werthe besitzen. — Die *Schmelzwärme des Galliums* wurde bei 13° zu + 19,11 cal gefunden durch Einwerfen einiger Krystalle in überschmolzenes Gallium, wodurch das Metall rasch und vollständig krystallisirt.

J. Violle (1) hat die *spec. Wärme* und die *Schmelzwärme* des *Palladiums* bestimmt. Aus 14 bis zu 1265° reichenden Beobachtungswerthen ergab sich die spec. Wärme zwischen 0° und t° zu $c_0^t = 0,0582 + 0,000010\,t$ und die spec. Wärme bei t° zu $\gamma_t = 0,0582 + 0,000020\,t$; letztere Formel giebt $\gamma_0 = 0,0582$, $\gamma_{500} = 0,0682$; $\gamma_{1000} = 0,0782$; $\gamma_{1300} = 0,0842$. Der *Schmelzpunkt* wurde zu 1500° gefunden. Die gesammte, von 0° an gerechnete *Schmelzwärme* von 1 g Metall betrug 146,1 cal; hieraus ergiebt sich durch Abzug von 109,8 cal, welche für die Erwärmung bis 1500° nöthig sind, die *latente Schmelzwärme* des Palladiums zu 36,3 cal.

E. Lecher (2) hat die *Wärmecapacität der Mischungen aus Methylalkohol und Wasser* untersucht, um zu erfahren, ob die von Schüller (3) beobachtete Eigenthümlichkeit, daſs die Wärmecapacität eines Gemisches von ungefähr 80 Thl. Wasser mit 20 Thl. Aethylalkohol gröſser als 1 sei, auch anderen Alkoholgemischen zukomme. Die zur Untersuchung der Wärmecapacität angewandte Methode war im Wesentlichen mit der von Pfaundler (4) beschriebenen übereinstimmend, nur wurde mit nur einem Calorimeter und einer Spirale gearbeitet und ersteres nach einander mit dem Alkohol und reinem Wasser gefüllt und durch den Strom erwärmt. Letzterer wurde jedesmal unterbrochen, sobald an einem miteingeschalteten Wasservoltameter

(1) Compt. rend. 87, 981. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 76, 937 bis 945. — (3) JB. f. 1870, 90. — (4) JB. f. 1869, 98.

die Entwickelung von 30 ccm Gas beobachtet wurde, wodurch die Gleichheit der jedesmal zugeführten Wärmemengen erreicht war. Die eingeklammerten Zahlen der nachstehenden Tabelle sind nach der Mischungsmethode gefunden worden. Die Wärmecapacität des Wassers für die Temperaturen zwischen 0° und 15° ist = 1 gesetzt.

Procentgehalt an Methylalkohol	Wärmecapacität
0 (reines Wasser)	1,000
12,32	1,073
20,42	1,078
(25,60)	(1,019)
(27,90)	(0,957)
30,51	0,980
36,62	0,918
42,64	0,879
51,64	0,826
63,48	0,781
91,14	0,647
100,00 } reiner Methylalkohol	0,622
(100,00) } reiner Methylalkohol	(0,618).

Ganz andere Zahlenwerthe stellt Dupré (1) auf. Dieser giebt aber für Seinen Methylalkohol den Siedepunkt 58,6° bei 757 mm an, während Lechner an dem von Ihm untersuchten und von C. A. F. Kahlbaum bezogenen Methylalkohol den Siedepunkt 64,3° bei 760 mm beobachtete, welcher mit den gewöhnlich angegebenen — Kopp: 66,6°, 66,3°, 65,8°, 65,3°; Kan 60,6° — ziemlich übereinstimmt.

A. Wüllner (2) hat für eine Anzahl von Gasen das *Verhältniss k der beiden specifischen Wärmen*, derjenigen bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum, bei 0° und 100° bestimmt. Zur Messung wurde die Schallgewindigkeit in den verschiedenen Gasen bei den beiden Temperaturen beobachtet nach dem Verfahren von Kundt (3) durch Erzeugung

(1) JB. f. 1872, 55. — (2) Ann. Phys. [2] 4, 321 bis 341. — (3) JB. f. 1878, 7.

der Staubfiguren in einer mit den verschiedenen Gasen gefüllten Röhre und Messung der Länge der stehenden Wellen.

Gas.	Temperatur.	Verhältnifs der beiden specifischen Wärmen.	Beobachter.
Trockene Luft	100°	k_{100} = 1,40289	Wüllner
"	0°	k_0 = 1,40526	"
"	18°	k_{18} = 1,4053	Röntgen (1)
Trockenes Kohlenoxyd	100°	k_{100} = 1,39465	Wüllner
"	0°	k_0 = 1,40320	"
Kohlensäure	100°	k_{100} = 1,28212	"
"	0°	k_0 = 1,31131	"
"	19°	k_{19} = 1,3052	Röntgen (1)
Stickoxydul	100°	k_{100} = 1,27238	Wüllner
"	0°	k_0 = 1,3106	"
Aethylen	100°	k_{100} = 1,1870	"
"	0°	k_0 = 1,24548	"
Ammoniak	100°	k_{100} = 1,2770	"
"	0°	k_0 = 1,3172	"

Die Versuche zeigen, dafs das Verhältnifs der beiden specifischen Wärmen, wie es vorauszusehen war, sich mit der Temperatur ändert. Für die Gase, welche eine mit der Temperatur sich nicht ändernde specifische Wärme bei constantem Drucke haben, ist die Aenderung etwa von derselben Ordnung wie die Aenderung der Abweichung der Gase vom Mariotte'schen Gesetze. Dem entspricht auch, dafs die Aenderung bei dem Kohlenoxyd ein wenig gröfser ist als bei der Luft. Bei den Gasen, deren specifische Wärme mit der Temperatur sich ändert, ändert sich das Verhältnifs der specifischen Wärmen in höherem Grade, und zwar annähernd so, dafs die Differenz der specifischen Wärmen bei 0 und 100° constant ist. Die ganze Zunahme der specifischen Wärme mit wachsender Temperatur kommt also auf die specifische Wärme bei constantem Volum, also auf die Arbeit im Molekül. — Wüllner wurde zu den vorbesprochenen Versuchen veranlafst, um zu untersuchen, ob nicht die Unterschiede zwischen den theoretischen und experimentellen Werthen

(1) JB. f. 1873, 56.

der *Wärmeleitung der Gase* ihren Grund darin haben, dafs man unvergleichbare Werthe zusammengestellt habe. Für die Werthe der Wärmeleitungsfähigkeit der Gase hat O. E. Meyer aus der dynamischen Gastheorie zuletzt den Ausdruck abgeleitet $K = 1{,}53 \cdot \eta \cdot c$, worin η den Reibungscoëfficienten und c die specifische Wärme des Gases bei constantem Volum bedeutet. Für alle diejenigen Gase, bei denen sich der Reibungscoëfficient und die specifische Wärme stark mit der Temperatur ändern, kann deshalb eine Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung nicht vorhanden sein. Die Aenderung der Reibungscoëfficienten ist von v. Obermayer (1) für eine grofse Anzahl von Gasen bestimmt worden. Ebenso hat E. Wiedemann (2) die Abhängigkeit der specifischen Wärme bei constantem Druck von der Temperatur für eine Anzahl von Gasen bestimmt. Um die Vergleichung der experimentell gefundenen Werthe für die Wärmeleitung mit der Theorie durchzuführen, bedurfte es demnach für diese Gase nur noch der von Wüllner durchgeführten Untersuchung, ob und wie sich das Verhältnifs der beiden specifischen Wärmen mit der Temperatur ändert. In Folgendem sind zunächst die Reibungscoëfficienten und die specifischen Wärmen bei constantem Volum für 0° und für 100° zusammengestellt :

Gas	η_0	η_{100}	c_0	c_{100}
Luft	0,0001678	0,0002186	0,16902	0,16930
Kohlenoxyd	1625	2047	0,17289	0,17395
Kohlensäure	1388	1859	0,14886	0,16730 (Regnault)
Stickoxydul	1358	1815	0,15130	0,17384
Aethylen	922	1244	0,27007	0,35366
Ammoniak	—	—	0,38026	0,41635.

Nachfolgende Tabelle stellt für die Wärmeleitungsfähigkeit die nach der Formel von O. E. Meyer berechneten Werthe mit den aus den Beobachtungen von Winkelmann (3) sich ergebenden zusammen :

(1) JB. f. 1876, 44. — (2) JB. f. 1876, 66; f. 1877, 94. — (3) JB. f. 1876, 78; f. 1877, 98.

Gase	Leitungsfähigkeit bei 0°, K_0 berechnet	beobachtet	bei 100°, K_{100} berechnet	beobachtet	$\frac{K_{100}}{K_0}$ berechnet	beobachtet
Luft	0,0000484	0,0000513	0,0000553	0,0000658	1,2742	1,2770.
Kohlenoxyd	480	499	545	—	1,2674	—
Kohlensäure	315	305	476	466	1,5106	1,5300
Stickoxydul	313	350	483	506	1,5418	1,4468
Aethylen	381	395	673	636	1,7668	1,6110
Ammoniak	—	458	—	709	—	1,5475

Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werthen ist gerade bei den mehratomigen Gasen, für welche die nöthigen Beobachtungen vorliegen, eine so vortreffliche, wie es bei vorausgesetzter voller Gültigkeit der Theorie nur erwartet werden kann. Die gröfste Abweichung ist bei Luft vorhanden. Dieselbe wird indefs beträchtlich kleiner, wenn man nach O. E. Meyer (1) den Werth des Reibungscoëfficienten $\eta_0 = 0{,}00018$ setzt. Dann wird die berechnete Wärmeleitungsfähigkeit 0,0000469, mit der dann der von Kundt und Warburg (2) gefundene Werth für die Leitungsfähigkeit sehr nahe übereinstimmt.

S. R. W Coppinger (3) hat in der Discovery Bay Versuche bezüglich der *Wärmeleitung des Eises* ausgeführt, indem Er möglichst nahe den Vorschlägen folgte, welche Tyndall (4) gemacht hat. Derselbe theilt die Temperaturerhöhungen mit, welche bei äufseren Lufttemperaturen von —55 bis —34° Stangen von Seeeis und Frischwassereis in verschiedenen Abständen von der Wärmequelle nach bestimmten Zeitintervallen zeigten, ohne allgemeinere Schlüsse daraus zu ziehen.

J. Schuhmeister (5) hat das *Wärmeleitungsvermögen von Baumwolle, Schafwolle und Seide* untersucht. Die Baumwolle wurde unverarbeitet, ebenso die Schafwolle als gewaschene Merinowolle und die Seide als Coconfaden genommen. Die

(1) JB. f. 1873, 16. — (2) JB. f. 1875, 55. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 183 bis 189. — (4) Scientific Instructions for the Arctic Expedition p. 34. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.), **76**, 283 bis 302.

Stoffe wurden zerzupft in den Zwischenraum zwischen dem Luftthermometer und dem äufseren Cylinder des Stefan-schen (1) Wärmeleitungsapparats gebracht und dann genau in derselben Weise verfahren, wie bei den Versuchen mit Gasen. Es ergaben sich im Mittel folgende, auf Luft = 1 bezogene Näherungswerthe :

Luft	= 1
Baumwolle	= 37
Schafwolle	= 12
Seide	= 11.

E. Lefs (2) hat die *Wärmeleitungsfähigkeit der Gesteine und Hölzer* untersucht. Die nachstehenden Versuchswerthe beziehen sich auf das Wärmeleitungsvermögen des Marmors aus den Pyrenäen = 1000 :

	Spec. Gew.	Wärmeleitungs-vermögen
Marmor aus den Pyrenäen	2,616	1000
Sächsischer albithaltiger Granit	2,629	804
Carrarischer Marmor	2,668	769
Marmor aus Italien	2,682	763
Basalt von Oberstein an der Nahe	2,712	726
Seeberger feinkörniger Sandstein	2,130	721
Granit vom Thüringer Wald	2,545	713
Sandstein der Kreideformation Strehlen	2,324	701
Rother Gneifs von Tharandt	2,540	696
Nephelinbasalt von Mitterteich	2,852	690
Serpentin aus dem sächsischen Erzgebirge	2,418	676
Tafelschiefer von Carlsbaden	2,731	537
Sandstein von Postelwitz	1,997	487
Thonschiefer aus dem Schwarzathal	2,685	469
Gemeiner Thon	2,003	275
Ahornholz, parallel der Faser	0,634	192
Eichenholz, „ „	0,621	161
Buchsbaumholz, parallel der Faser	0,790	135
Eichenholz, senkrecht zur Faser, parallel den Jahresringen	0,568	86

(1) JB. f. 1872, 43; f. 1875, 55. — (2) Ann. Phys. Ergänzungbd. 8, 517; im Ausz. Dingl. pol. J. 226, 377.

	Spec. Gew.	Wärmeleitungsvermögen.
Ahornholz, senkrecht zur Faser, parallel den Jahresringen	0,607	85
Eichenholz, senkrecht zur Faser und zu den Jahresringen	0,571	75.

O. J. Lodge (1) schlägt zur Untersuchung der *Wärmeleitungsfähigkeit von Krystallen* und anderen seltenen Substanzen vor, dieselben in Scheiben oder kurzen Stäben mit glatten Flächen zwischen zwei Stäbe von genau dem gleichen Querschnitt aus Kupfer oder Eisen zu pressen, deren Leitungsfähigkeit bekannt ist, indem zur Herstellung besserer Berührung dünne Stanniolscheiben zwischen die berührenden Flächen gelegt werden, und die Temperaturcurven in jedem der beiden Metallstäbe nach Eintritt des stationären Zustandes zu beobachten, wenn der eine Metallstab am freien Ende erwärmt, der andere abgekühlt wird. Lodge entwickelt die einschlägigen Berechnungen.

E. Ayrton und J. Perry (2) haben die *Wärmeleitung* in einer Kugel von *Stein* untersucht und die Ergebnisse durch Curven dargestellt.

H. Tomlinson (3) theilt vorläufige Beobachtungen mit über die Aenderung der *Wärmeleitungsfähigkeit des Eisens und Stahls durch Magnetisirung.*

Villari (4) kam bezüglich des *Wärmeausstrahlungsvermögens* einiger Körper zu folgenden Ergebnissen. Jeder Körper hat bei einer gewissen Dicke ein gröfstes Ausstrahlungsvermögen. Diese Dicke ändert sich mit der Substanz, sie beträgt 3,45 mm für gepulvertes Steinsalz und 0,03 mm für Tusche. Sie ändert sich auch mit der Art der Schichtung der Materie; sie beträgt bei direct abgesetztem Rufs 0,200 mm, bei vorher mit Schwefelkohlenstoff gewaschenem 0,069 mm. Bei den Versuchen war das Thermoskop mit einer 0,2 mm dicken Rufsschicht

(1) Phil. Mag. [5] 5, 110 bis 117; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. 2, 652. — (2) Phil. Mag. [5] 5, 241 bis 267. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 27, 109 bis 118; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. 2, 291. — (4) Compt. rend. 87, 48.

überzogen. Verschiedene Körper besitzen verschiedene Ausstrahlungsvermögen sowohl hinsichtlich der Wärmemenge als auch der Wärmefarbe. Die Unterschiede in beiden Richtungen wachsen und mindern sich gleichzeitig. Irgend welche Substanz hat nicht das Maximum der Durchstrahlbarkeit für die Strahlen, welche sie bei 100° aussendet.

Fizeau (1) leitet die *Wellenlänge* der unsichtbaren *Wärmestrahlen*, welche das Sonnenspectrum jenseits der rothen Strahlen verlängern, ab aus einer Arbeit von Foucault über die Interferenz der Wärmestrahlen. Wenn in Milliontel Millimetern die Wellenlänge nach Fraunhofer für das äufserste Violett H 393 und für das Roth B 688 beträgt, so berechnet Er für die unsichtbaren Wärmestrahlen 1011, 1196, 1320, 1445; die letzte Zahl entspricht einem durch einen bemerkenswerthen Strahl eingenommenen Punkt; für einen entfernteren Punkt 1745; endlich für die Grenze der merklichen Wärme bei der Bildung des Spectrums vermittelst eines Flintglasprismas 1940.

Berthelot und J. Thomsen haben bei verschiedenen Gelegenheiten die *Genauigkeit thermochemischer Untersuchungen* beziehungsweise Ihrer eigenen Beobachtungen erörtert. So hatte Berthelot (2) in einer Anmerkung des Näheren darauf hingewiesen, dafs die bei thermochemischen Bestimmungen ins Spiel kommenden Verhältnisse zu verschiedenartig seien, als dafs man von denselben immer eine so minutiöse Genauigkeit erhoffen könne, wie solche Thomsen (3) Seinen eigenen Versuchen zuschreibe und auf welche hin Derselbe dreist die Arbeiten anderer Gelehrten verurtheile. Nunmehr hat J. Thomsen (4) die Lösungswärme solcher Salze wiederholt geprüft, die leicht rein darzustellen, wasserfrei, luftbeständig und so leicht löslich sind, dafs jede Schwierigkeit in der Erreichung eines genauen Resultats verschwindet und giebt folgende Zusammenstellung :

(1) Ann. chim. phys. [5] [illegible], 394 bis 396. — (2) JB. f. 1873, 78, (1). — (3) JB. f. 1871, 99; f. 1870, 117. — (4) J. pr. Chem. [2] [illegible], 167.

		KCl	$(NH_4)_2SO_4$	$NaNO_3$	KBr	PbN_2O_6
Thomsen	1878	— 4440	— 2870	— 5060	— 5080	— 7600 cal
	1877	— 4413	— 2368	— 5012	— 5066	— 7627
Berthelot		— 4190	— 2700	— 4660	— 5450	— 8220.

Hiernach seien in den von Berthelot gegebenen Werthen Irrthümer nachgewiesen von + 350 bis — 600 cal. Für das völlig *wasserfreie Natriumsulfat* Na_2SO_4, um welches es sich ursprünglich gehandelt hatte (1), findet Thomsen (2) jetzt die *Lösungswärme* + 460 cal für geschmolzenes, + 233 und + 175 für verwittertes, den letzten Werth für sehr lockeres Salz. Daſs der von Ihm (3) früher gefundene Werth — 60 cal zu niedrig ausgefallen ist, dürfte vielleicht darin begründet sein, daſs das Salz nicht völlig wasserfrei gewesen ist. Berthelot (4) ist eher geneigt, diese Verschiedenheit der Thomsen'schen neuen Werthe ungleicher Reinheit der Salze zuzuschreiben, wenn sie nicht aus einer irrthümlichen Temperaturschätzung herrühren, da ein Fehler von 0,01 oder 0,015° die beobachteten Abweichungen schon erklären würde. Thomsen (5) habe ferner bei dem Anschlag der constanten Zahlenwerthe, welche Derselbe bei der Untersuchung der Lösungswärme der Salze erkannt zu haben glaube, den Einfluſs der Anfangstemperatur vernachlässigt und auch schon früher bei der verschiedenen Verdünnung der Salpetersäure die Aenderung der Wärmecapacität theoretisch übersehen (6). Auſserdem weist Berthelot darauf hin, daſs bei den Thomsen'schen Versuchen die Endtemperatur meist keine wirklich beobachtete ist (7). Die Lösungswärme des Chlors habe Thomsen (8) auf das Doppelte ihres wahren Werthes geschätzt, auf 6000 cal statt 3000 für Cl_2 = 71 g, weil Er die zersetzende Wirkung des Chlors auf Wasser (8) verkannt habe. Die Bildungswärme der gelösten unterchlorigen Säure aus gasförmigem Chlor und Sauerstoff habe Thomsen (9) an-

(1) JB. f. 1878, 78. — (2) J. pr. Chem. [2] 17, 168. — (3) JB. f. 1878, 67, 68. — (4) Ann. chim. phys. [5] 14, 445 bis 452. — (5) J. pr. Chem. [2] 17, 181. — (6) JB. f. 1878, 74. — (7) JB. f. 1869, 109. — (8) Ann. chim. phys. [5] 5, 325; vgl. JB. f. 1878, 69. — (9) JB. f. 1878, 97; f. 1875, 90.

fänglich auf — 5900 cal geschätzt und nachher um ein Drittel verringert auf — 4300 cal (1), welchen Werth Berthelot nach Seinem, wie Er glaubt genaueren Verfahren der Wägung statt der volumetrischen Bestimmung des Chlors von neuem um ein Drittel auf nur — 2900 cal zurückführt. J. Thomsen (2) entgegnet. Er schliefst aus dem Umstand, dafs Berthelot stillschweigend über den starken Unterschied in den Lösungswärmen der obigen (S. 80) fünf Salze hingeht, dafs Letzterer Seinen Irrthum erkannt habe. Bezüglich der obigen (S. 80) Lösungswärmen des wasserfreien Natriumsulfats verwahrt Er sich dagegen, dafs die Ursache der Unterschiede in der Unreinheit Seiner Substanzen oder in einer ungenauen Schätzung der Temperatur zu suchen sei. Er zeigt, dafs früher Berthelot (3) die Neutralisationswärme als nur in geringem Grad von der Temperatur abhängig erachtet hatte. Nachdem Thomsen (4) aber den bedeutenden Einflufs der Temperatur auf die Wärmeentwickelung dargelegt hatte, habe Berthelot stets für diese grofse Aenderung das Wort geführt (5). Die von Thomsen (6) gegebenen Bildungswärmen der Oxyde des Stickstoffs und Verwerfung der früheren von Berthelot (7) habe Dieser (8) sofort kritisirt, aber nachher selbst (9) bestätigt gefunden. Einen anderen Vorwurf von Berthelot bezüglich der angeblichen Aenderung einer Zahl erweist Thomsen als gegenstandslos, hebt hervor, dafs Seine thermochemischen Untersuchungen ein selbstständiges Gebäude bilden, dessen einzelne Theile Er alle selbst herbeigeschafft habe, während bei Berthelot die Zahlenwerthe verschiedener Experimentatoren oft so vermischt seien, dafs der Antheil der Berthelot'schen Versuche an den berechneten Zahlenwerthen schwierig zu erkennen sei. Er überläfst es schliefs-

(1) JB. f. 1872, 65. — (2) Ber. 1878, 2183 bis 2188. — (3) Ann. chim. phys. 1873, 29, 455. — (4) JB. f. 1873, 64. — (5) Vgl. indefs bezüglich des ersten Ausdrucks der Gröfsenbeziehung des Einflusses der Temperatur auf die Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen Berthelot, JB. f. 1865, 47 u. auch JB. f. 1873, 65. — (6) JB. f. 1872, 63. — (7) JB. f. 1870, 132. — (8) JB. f. 1872, 63. — (9) JB. f. 1874, 112.

lich der Zukunft, über Recht und Unrecht zu urtheilen. Vielleicht dürfte bezüglich dieses Streits über die *Genauigkeit thermochemischer Zahlenresultate* doch Berthelot (1) das Richtige getroffen haben, wenn Er Seine schon besprochene Mittheilung mit den Worten schliefst: Die gröfste Anzahl unserer (Thomsen's und Berthelot's) Beobachtungen stehen in sehr gutem Einklang. Aber es giebt einige, gewöhnlich leichte, Abweichungen, welche zugeschrieben werden dürften sei es der Verschiedenheit der Temperaturen und der Concentrationen, sei es dem Reinheitsgrad der Körper, sei es der Auffassung der Reactionen, sei es endlich den Beobachtungsfehlern auf der einen oder anderen Seite. Uebrigens sind diese Abweichungen in den meisten Fällen von geringem Belang. Bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft sind die Beobachtungswerthe mit dem ihnen zukommenden Genauigkeitsgrad ausreichend zur Erörterung fast aller Probleme der Molekularmechanik.

J. Thomsen (2) hat die *Lösungswärmen der Nitrate, Sulfate, Dithionate* und einiger anderer Salze mitgetheilt, im Anschlufs an die frühere Zusammenstellung der Lösungswärmen der Haloïdsalze (3). Die Versuchstemperatur entfernte sich nicht weit von 18°, wie bei allen Beobachtungen Thomsen's.

Radical.	Formel.	Wassermoleküle der Lösung.	Lösungswärme bei 18°.	Wassermoleküle im Salz nach der Analyse.
Kalium	KNO_3	200	− 8520	
	$KClO_3$	400	− 10040	
	$KBrO_3$	200	− 9760	
	K_2CO_3	400	+ 6490	
	K_2CO_3, $^1/_2\,H_2O$	400	+ 4280	0,507 Mol.
	K_2CO_3, $^3/_2\,H_2O$	400	− 380	1,550
	K_2SO_4	400	− 6380	
	$K_2S_2O_6$	500	− 13010	

(1) Ann. chim. phys. [5] **14**, 452. — (2) J. pr. Chem. [2] **17**, 165 bis 183; im Ausz. Ber. 1878, 1021. — (3) JB. f. 1877, 120.

Radical.	Formel.	Wasser-moleküle der Lösung	Lösungs-wärme bei 18°.	Wassermoleküle im Salz nach der Analyse.
Kalium	$K_2S_3O_6$	500	— 12460	
	$K_2S_4O_6$	500	— 13150	
	$K_2Cr_2O_7$	400	— 16700	
	$K_2Mn_2O_8$	1000	— 20790	
Natrium	$NaNO_3$	200	— 5030	
	Na_2CO_3	400	+ 5640	
	Na_2CO_3, H_2O	400	+ 2250	1,00 Mol.
	Na_2CO_3, $2\,H_2O$	400	— 70	
	Na_2CO_3, $10\,H_2O$	400	— 16160	10,03
	$Na_2S_2O_3$, $5\,H_2O$	400	— 11370	
	Na_2SO_4	400	+ 460	geschmolz. Salz
		400	+ 170	verwittertes Salz
	Na_2SO_4, H_2O	400	— 1900	
	Na_2SO_4, $10\,H_2O$	400	— 18760	10,00 Mol.
	Na_2HPO_4	400	+ 5640	
	Na_2HPO_4, $2\,H_2O$	400	— 390	
	Na_2HPO_4, $12\,H_2O$	400	— 22830	12,07
	$NaAmHPO_4$, $4\,H_2O$	800	— 10750	
	$Na_2S_2O_6$	400	— 5370	
	$Na_2S_2O_6$, $2\,H_2O$	400	— 11650	2,13
	$Na_4P_2O_7$	800	+ 11850	
	$Na_4P_2O_7$, $10\,H_2O$	800	— 11670	10,27
Lithium	$LiNO_3$	100	+ 300	
	Li_2SO_4	200	+ 6050	
	Li_2SO_4, H_2O	400	+ 3410	1,10
Baryum	$BaSO_4$	—	— 5580	
	BaN_2O_6	400	— 9400	
	$BaCl_2O_6$, H_2O	600	— 11240	
	BaS_2O_6, $2\,H_2O$	400	— 6930	2,00
	$Ba(PO_2H_2)_2$, H_2O	800	+ 290	
	$Ba(C_2H_5SO_4)_2$, $2\,H_2O$	800	— 4970	
Strontium	SrN_2O_6	400	— 4620	
	SrN_2O_6, $4\,H_2O$	400	— 12300	4,02
	SrS_2O_6, $4\,H_2O$	400	— 9250	4,16

Radical.	Formel.	Wassermoleküle der Lösung	Lösungswärme bei 18°.	Wassermoleküle im Salz nach der Analyse.
Calcium	CaN_2O_6	400	+ 3950	
	CaN_2O_6, 4 H_2O	400	— 7250	4,20 Mol.
	CaS_2O_6, 4 H_2O	400	— 7970	4,14
Magnesium	$MgSO_4$,	400	+ 20280	
	$MgSO_4$, H_2O	400	+ 13300	
	$MgSO_4$, 7 H_2O	400	— 3800	7,00
	MgN_2O_6, 6 H_2O	400	— 4220	6,06
	MgS_2O_6, 6 H_2O	400	— 2960	6,22
Zink	$ZnSO_4$	400	+ 18430	
	$ZnSO_4$, H_2O	400	+ 9950	
	$ZnSO_4$, 7 H_2O	400	— 4260	7,00
	ZnN_2O_6, 6 H_2O	400	— 5840	5,94
	ZnS_2O_6, 6 H_2O	400	— 2420	6,08
Cadmium	$CdSO_4$	400	+ 10740	
	$CdSO_4$, H_2O	400	+ 6050	
	$CdSO_4$, $^8/_3$ H_2O	400	+ 2660	2,66
	CdN_2O_6, H_2O	400	+ 4180	1,00
	CdN_2O_6, 4 H_2O	400	— 5040	4,19
Mangan	$MnSO_4$	400	+ 13790	
	$MnSO_4$, H_2O	400	+ 7820	
	$MnSO_4$, 5 H_2O	400	+ 40	5,02
	MnS_2O_6, 6 H_2O	400	— 1930	6,04
Eisen	$FeSO_4$, 7 H_2O	400	— 4510	
Kobalt	$CoSO_4$, 7 H_2O	800	— 3570	7,10
	CoN_2O_6, 6 H_2O	400	— 4960	6,08
Nickel	$NiSO_4$, 7 H_2O	800	— 4250	7,08
	NiN_2O_6, 6 H_2O	400	— 7470	5,93
	NiS_2O_6, 6 H_2O	400	— 2420	6,08
Kupfer	$CuSO_4$	400	+ 15800	
	$CuSO_4$, H_2O	400	+ 9320	
	$CuSO_4$, 5 H_2O	400	— 2750	5,00
	CuN_2O_6, 6 H_2O	400	— 10710	6,01
	CuS_2O_6, 5 H_2O	400	— 4870	5,00

Radical.	Formel.	Wassermoleküle der Lösung.	Lösungswärme bei 18°.	Wassermoleküle im Salze nach der Analyse.
Blei	PbN_2O_6	400	— 7610	
	PbS_2O_6, 4 H_2O	400	— 8540	4,14 Mol.
Thallium	$TlNO_3$	800	— 9970	
	Tl_2SO_4	800	— 8280	
Silber	$AgNO_3$	200	— 5440	
	Ag_2SO_4	1400	— 4480	
	$Ag_2S_2O_6$, 2 H_2O	400	— 10360	2,38
Beryllium *)	$BeSO_4$, 2 H_2O	400	+ 1100	4,00
Yttrium	$Y_2(SO_4)_3$, 8 H_2O	1200	+ 10680	8,04
Didym	$Di_2(SO_4)_3$, 8 H_2O	1200	+ 6820	8,82
Cerium	$Ce_2(SO_4)_3$, 4,4 H_2O	1200	+ 16130	4,38
Ammon	NH_4NO_3	200	— 6320	
	$(NH_4)_2SO_4$	400	— 2370	

*) Be = 9,2.

Die Lösungswärme der ein Molekül Wasser enthaltenden Sulfate von Natrium, Magnesium, Mangan, Zink, Kupfer und Cadmium ist aus den entsprechenden Versuchsresultaten durch Interpolation berechnet, weil der Wassergehalt dieser Salze etwas von 1 Molekül differirt. Unter den Schlufsfolgerungen aus den Beobachtungswerthen stehen die schon früher für die Haloïdsalze aufgeführten beiden ersten Sätze (1) voran.

J. Thomsen (2) hat die *Lösungswärme von Salzen* in wasserfreiem Zustand und mit verschiedenem Gehalt an Krystallwasser bestimmt, um die *Constitution der wasserhaltigen Salze* kennen zu lernen. Die Wassermenge des Calorimeters, welche zur Lösung der Salze verwendet wurde, war so gewählt,

(1) JB. f. 1877, 122, 1) u. 2). — (2) J. pr. Chem. [2] 18, 1 bis 63; im Ausz. Chem. Centr. 1878, 793, 809.

dafs die Lösungen desselben Salzes stets dieselbe Concentration erhielten, dafs nämlich die entstandenen Lösungen gewöhnlich 400 Mol. Wasser für je zwei Aequivalente Metall enthielten. Die Temperatur des Wassers und diejenige der zu lösenden Salze war etwa 18°. Der Unterschied $L_o - L_n$ der Lösungswärmen des wasserfreien Salzes und des Salzes mit n Molekülen Krystallwasser ergiebt die Wärmeentwickelung bei der Aufnahme von n Molekülen Wasser und der Quotient $\frac{L_o - L_n}{n}$ die mittlere Wärmeentwickelung bei der Aufnahme von 1 Molekül Wasser. Die Entwässerung der Salze geschah in einem gröfseren Trockenapparat, dessen Temperatur genau geregelt werden konnte. Um den Wassergehalt so nahe wie möglich einer ganzen Anzahl von Molekülen zu bringen, wurde ein bestimmtes Gewicht des Salzes abgewogen und das Entwässern unterbrochen, wenn der Gewichtsverlust sich dem gewünschten näherte. Der Wassergehalt wurde alsdann durch Analyse festgestellt. Aus den beobachteten Wärmeentwickelungen wurden auch solche für je eine ganze Anzahl von Wassermolekülen berechnet.

Salz	n	Lösungswärme
Pyrophosphorsaures Natron, $Na_4P_2O_7$, n H_2O	0	+ 11850
"	1,480	+ 8249
"	5,074	— 122
"	5,962	— 2189
"	10,00	— 11670
Phosphorsaures Natron, Na_2HPO_4, n H_2O	0	+ 5640
"	2	— 390
"	2,02	— 436
"	7,55	— 12870
"	9,98	— 18270
"	12	— 22830
Schwefelsaures Natron, Na_2SO_4, n H_2O	0	+ 460
"	0,88	— 1454
"	1	— 1900
"	1,10	— 2090
"	1,78	— 3236
"	2,35	— 4363
"	5,34	— 10020
"	10	— 18760

Salz	n	Lösungswärme
Kohlensaures Natron, Na_2CO_3, n H_2O	0	+ 5636
"	1	+ 2254
"	2	+ 20
"	3	— 2039
"	4	— 4198
"	5	— 6634
"	6	— 8416
"	7	— 10765
"	8	— 12634
"	9	— 14398
"	10	— 16160
Kohlensaures Kali, K_2CO_3, n H_2O	0	+ 6490
"	1/2	+ 4280
"	3/2	— 380
Schwefelsaures Cadmiumoxyd, $CdSO_4$, n H_2O	0	+ 10740
"	1	+ 6050
"	8/3	+ 2660
Schwefelsaure Magnesia, $MgSO_4$, n H_2O	0	+ 20280
"	1	+ 13300
"	2	+ 11050
"	3	+ 7450
"	4	+ 4240
"	5	+ 2010
"	6	— 100
"	7	— 3800
Schwefelsaures Zinkoxyd, $ZnSO_4$, n H_2O	0	+ 18434
"	1	+ 9950
"	2	+ 7604
"	3	+ 5258
"	4	+ 3518
"	5	+ 1835
"	6	— 843
"	7	— 4260
Schwefelsaures Kupferoxyd, $CuSO_4$, n H_2O	0	+ 15800
"	1	+ 9340
"	2	+ 6090
"	3	+ 2840
"	4	+ 660
"	5	— 2750

Salz	n	Lösungswärme
Schwefelsaures Manganoxydul, $MnSO_4$, n H_2O	0	+ 13790
„	1	+ 7800
„	2	+ 6200
„	3	+ 4200
„	4	+ 2240
„	5	+ 40
Schwefels. Magnesia-Kali, $MgSO_4$, K_2SO_4, n H_2O	0	+ 10600
„	1	+ 6122
„	2	+ 741
„	3	— 2038
„	4	— 5160
„	5	— 7954
„	6	— 10024
Schwefels. Zinkoxyd-Kali, $ZnSO_4$, K_2SO_4, n H_2O	0	+ 7909
„	1	+ 4055
„	2	+ 446
„	3	— 2634
„	4	— 5010
„	5	— 9176
„	6	— 11900
Schwefels. Kupferoxyd-Kali, $CuSO_4$, K_2SO_4, n H_2O	0	+ 9396
„	1	+ 4102
„	2	— 1210
„	3	— 4295
„	4	— 7197
„	5	— 10460
„	6	— 13570
Schwef. Manganoxydul-Kali, $MnSO_4$, K_2SO_4, n H_2O	0	+ 6381
„	1	+ 1766
„	2	— 2914
„	3	— 4601
„	4	— 6435
Chlornatrium-Platinchlorid, Na_2PtCl_6, n H_2O	0	+ 8540
„	1	+ 4220
„	2	— 100
„	3	— 2640
„	4	— 5180
„	5	— 7905
„	6	— 10630

Salz	n	Lösungswärme
Chlorstrontium, $SrCl_2$, n H_2O	0	+ 11140
"	1	+ 5880
"	2	+ 2077
"	3	— 387
"	4	— 2836
"	5	— 5164
"	6	— 7500
Chlorcalcium, $CaCl_2$, n H_2O	0	+ 17410
"	1,67	+ 10800
"	1,98	+ 10036
"	2,75	+ 6927
"	3,49	+ 3752
"	3,76	+ 2970
"	6	— 4340
Chlorbaryum, $BaCl_2$, n H_2O	0	+ 2070
"	1	— 1100
"	2	— 4930
Bromstrontium, $SrBr_2$, n H_2O	0	+ 16110
"	1	+ 9960
"	2	+ 6160
"	3	+ 3060
"	4	— 40
"	5	— 3200
"	6	— 7200
Chlormagnesium, $MgCl_2$, n H_2O	0	+ 35920
"	3	+ 15190
"	4	+ 9990
"	5	+ 6470
"	6	+ 2950

In folgender Tabelle giebt die erste Spalte die Formel des fraglichen Salzes, die zweite die Anzahl Wassermoleküle, welche das krystallisirte Salz enthält und die dritte Spalte die *mittlere Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Mol. Wasser*. Wird diese Gröfse mit der Anzahl von Wassermolekülen multiplicirt, so erhält man die ganze Wärmeentwicklung bei der Aufnahme des Krystallisationswassers. Die Salze sind nach der Gröfse der mittleren Wärmeentwicklung geordnet; die Temperatur ist etwa 18°.

Salz.	Anzahl der Wassermolek.	Mittlere Wärmeentwicklung bei der Aufnahme eines Wassermoleküls.	Salz.	Anzahl der Wassermolek.	Mittlere Wärmeentwicklung bei der Aufnahme eines Wassermoleküls.
$MgCl_2$	6	5495	$PtNa_2Cl_6$	6	3195
K_2CO_3	$^3/_2$	4580	$Na_2S_2O_6$	2	3140
$BaBr_2$	2	4555	$SrCl_2$	6	3107
$CaBr_2$	6	4267	$PtNa_2Br_6$	6	3090
$SrBr_2$	6	3885	$AuCl_3$	2	3070
$CuK_2(SO_4)_2$	6	3828	$CdSO_4$	$^8/_3$	3030
$FeCl_2$	4	3788	$SnCl_2$	2	2860
$CuSO_4$	5	3710	CaN_2O_6	4	2800
$CaCl_2$	6	3628	$MnSO_4$	5	2750
$MnCl_2$	4	3618	Li_2SO_4	1	2640
$MgSO_4$	7	3583	NaJ	2	2615
$CoCl_2$	6	3532	JO_3H	1	2550
$BaCl_2$	2	3500	Na_2HPO_4	12	2372
$CuCl_2$	2	3455	$Na_4P_2O_7$	10	2352
$MgK_2(SO_4)_2$	6	3437	NaBr	2	2260
$NiCl_2$	6	3388	Na_2CO_3	10	2180
$ZnK_2(SO_4)_2$	6	3302	Na_2SO_4	10	1922
$ZnSO_4$	7	3242	SrN_2O_6	4	1920
$C_2H_2O_4$	2	3210	$CdBr_2$	4	1932
$MnK_2(SO_4)_2$	4	3204	$CdCl_2$	2	1125

Die *mittlere Wärmeentwicklung* ist demnach sehr verschieden grofs; den höchsten Werth zeigt das Chlormagnesium, 5495, den kleinsten das Chlorcadmium, 1125. Mit Ausnahme der letzten Gröfse ist die Wärmeentwicklung stets gröfser als die latente Wärme des Eises.

Aus den obigen Lösungswärmen der Salze bei verschiedenem Wassergehalt leiten sich auch folgende *Wärmeentwicklungen bei Aufnahme des n-ten Wassermoleküls* ab, deren Zusammenstellung die vergleichende Betrachtung der stattfindenden Beziehungen und Unterschiede nahe legen soll :

Wärmeentwickelung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.

n	Na_2HPO_4, 12 H_2O	$Na_4P_2O_7$, 10 H_2O	Na_2SO_4, 10 H_2O	Na_2CO_3, 10 H_2O	
1	2 . 3015	10 . 2852	2360	3382	
2			9 . 1878	2234	
3	10 . 2244			2109	4218
4				2109	
5				2436	4218
6				1782	
7				2349	4218
8				1869	
9				1764	
10				1764	
11		—	—	—	
12		—	—	—	
Sa.	28470	23520	19220	21800	

n	Na_2PtCl_6	$K_2Mg(SO_4)_2$	$K_2Zn(SO_4)_2$	$K_2Cu(SO_4)_2$	$K_2Mn(SO_4)_2$
1–2	2 . 4320	2 . 4930	2 . 3731	2 . 5308	2 . 4647
3–4	2 . 2540	2 . 2950	2 . 2728	2 . 2998	2 . 1760
5–6	2 . 2725	2 . 2430	2 . 3445	2 . 3184	—
Sa.	19170	20620	19808	22970	12820

n	$SrCl_2$, 6 H_2O	$SrBr_2$, 6 H_2O	$CaCl_2$, 6 H_2O	$BaCl_2$, 2 H_2O	$MgCl_2$, 6 H_2O
1	5260	6150	4 . 3850	3170	20730
2	3800	3800		3830	
3	2 . 2460	2 . 3100		—	
4				—	5200
5	2 . 2330	3160	2 . 3175	—	2 . 3520
6		4000		—	
Sa.	18640	23310	21450	7000	32970

n	$MgSO_4$	$MnSO_4$	$ZnSO_4$	$CuSO_4$
1	6980	5990	8480	6460
2	2800	1600	} 2 . 2346	2 . 3250
3	} 2 . 3400	} 2 . 1980		
4			1745	2180
5	} 2 . 2170	2200	} 2 . 2178	3410
6		—		—
7	3660	—	3417	—
Sa.	24080	13750	22690	18550

J. Thomsen (1) hat folgende *Lösungswärmen von Thalliumverbindungen abgeleitet* :

$(Tl_2O, Aq) = -\ 3080$ cal
$(Tl_2S, Aq) = -\ 33770$
$(TlCl, Aq) = -\ 10100$
$(TlBr, Aq) = -\ 13750$
$(TlJ, Aq) = -\ 17850.$

Berthelot (2) hat folgende *Lösungswärmen* und *Verbindungswärmen* bestimmt :

Borsäure :

$B_2O_3 + 3\,H_2O$ (124 g) $+ 400\,H_2O$ bei 13,6° . . . . . . — 9620
$B_2O_3 + 3\,H_2O +$ äquival. Menge von Na_2O (1 Aeq. in 2 l) bei 13,5° . . . + 10600
B_2O_3 gelöst + „ „ „ „ . . . + 20200
B_2O_3 wasserfrei + „ „ „ „ . . . + 27460.

Hieraus leitet man ab :

$B_2O_3 + 3\,H_2O$ flüssig $= B_2O_3, 3\,H_2O$ kryst. . . . + 16800
$B_2O_3 + 3\,H_2O$ fest $= B_2O_3, 3\,H_2O$ kryst. . . . + 12600.

Natriumchromat :

CrO_4Na_2, kalt im Vacuum getrocknet, 1 Thl. + 40 bis 80 Thl. Wasser bei 10,5° . . . . + 2170
CrO_4Na_2, bei 150° getrocknet, 1 Thl. + 40 bis 80 Thl. Wasser bei 10,5° . . . . + 2400
CrO_4Na_2, $4\,H_2O$, 1 Thl. in 50 Thl. Wasser bei 11° . . . . + 7600

(1) J. pr. Chem. [2] 19, 13. — (2) Compt. rend. 87, 573; Chem. Centr. 1878, 780.

CrO_4Na_2, 10 H_2O fest, 1 Thl. bei 40 Thl. Wasser bei 10,5 . — 15800
„ flüssig, überschmolzen, „ . — 3490.

Hieraus leitet man ab :

CrO_4Na_2 + 4 H_2O flüssig	. . . . . .	+ 9800
„ fest	. . . . . .	+ 4000
CrO_4Na_2 + 10 H_2O flüssig	. . . . . .	+ 18000
„ fest	. . . . . .	+ 3800
CrO_4Na_2, 10 H_2O, Schmelzwärme bei 10,5°	. .	— 12320
„ „ „ „ 23°	. .	— 18400.

Natriumdiacetat :

$C_2H_4O_2$, $C_2H_3NaO_2$, 1 Thl. in 50 Thl. Wasser bei 23° . + 3740

Daraus folgt :

$C_2H_4O_2$ flüssig + $C_2H_3NaO_2$	. .	+ 5200
„ fest + „	. .	+ 200.

Diese Bildungswärme ist geringer als diejenige des Triacetats : + 11000, woraus sich die gröfsere Neigung zur Bildung der letzteren Verbindung erklärt.

F. Morges (1) hat einige thermische Beobachtungen bezüglich der *Chromsäure* und Chromate mit dem Favre'schen Quecksilbercalorimeter angestellt. Bei der sonstigen Analogie von Schwefelsäure und Chromsäure kennt man kein saures Chromat, während die Disulfate leicht darstellbar sind; ferner bilden die Dichromate $Cr_2O_7M_2$ häufig die Umsetzungsproducte der Chromate und werden beim Lösen in Wasser nicht zersetzt, während die Anhydrosulfate, wie $S_2O_7K_2$, sich nur unter ganz besonderen Bedingungen bilden und bei Gegenwart von Wasser nicht bestehen können.

Verbindungswärmen der Chromsäure mit Wasser,

CrO_3 + H_2O	. . . . . .	580 cal
CrO_4H_2 + H_2O	. . . . . .	340
CrO_4H_2, H_2O + H_2O	. . . .	260
CrO_4H_2, 2 H_2O + H_2O	. . . .	135
CrO_4H_2, 3 H_2O + H_2O	. . . .	171
CrO_4H_2, 4 H_2O + H_2O	. . . .	80
CrO_4H_2, 5 H_2O + H_2O	. . . .	35
CrO_4H_2, 5 H_2O + 25 H_2O	. . .	500
CrO_4H_2, 30 H_2O + 25 H_2O	. . .	210.

(1) Compt. rend. 86, 1443; Chem. Centr. 1878, 572.

Die sehr regelmäfsige Curve, welche die Wärmeerscheinungen bei der Wässerung des Chromsäureanhydrids darstellt, bietet für $4 H_2O$ eine gröfste Ordonate, was auf das Bestehen eines Chromsäurehydrats deutet.

Lösungswärmen des Kalium-Chromats, -Dichromats, -Chlorochromats.

$CrO_4K_2 + 548 H_2O$ . . .	— 5254 cal
$Cr_2O_7K_2 + 825 H_2O$ . . .	— 17169 *)
CrO_2, Cl, OK + 488 H_2O . . .	— 4650.

*) Thomsen fand — 17030.

Für die nachfolgenden Neutralisationsversuche enthielten die Lösungen 1 Mol. Basishydrat in 2 l Wasser und 1 Mol. Säure in 4 l. Der Zusatz eines dritten halben Moleküls Base hatte keine Wärmewirkung.

	HOK	HONa	$HONH_4$
Erste Hälfte	6246	6519 *)	6747
Zweite Hälfte	5123	5316 *)	5463
Im Ganzen	11369	11835	12210 cal.

*) Thomsen fand 6567 und 5793 cal; vgl. JB. f. 1870, 118, 119.

Berthelot (1) giebt folgende *Bildungswärmen* der einfachsten *Hydrate der Wasserstoffsäuren* (2):

Hydrat	Bildungswärme des flüssigen	des festen
HCl + 2 H_2O	11600 cal	14100 cal
HBr + 2 H_2O	14200	—
HJ + 3 H_2O	15600	—
HBr + 4,5 H_2O	17500	—
HJ + 4,5 H_2O	17000	—
HCl + 6,5 H_2O	14000	—

Nach Berthelot (3) entwickelt die in viel Wasser gelöste *Ueberchlorsäure* mit den in viel Wasser gelösten *Basen*, wenn das Salz gelöst bleibt, nahezu die gleiche Wärmemenge wie die Salzsäure mit den nämlichen Basen unter den nämlichen Verdünnungsverhältnissen. Z. B. bei 15° :

ClO_4H verdünnt + $^1/_2$ BaO verdünnt . . . . + 13800.

(1) Compt. rend. 86, 279; Ann. chim. phys. [5] 14, 368; Chem. Centr. 1878, 202. — (2) Bezüglich der Darstellung der neuen siehe Berthelot, diesen JB. unter anorg. Chemie. — (3) Bull. soc. chim. [2] 29, 4.

W. Louguinine (1) hat das *thermochemische Verhalten* einiger *Substitutionsproducte* der *Essigsäure* und der *Benzoësäure* untersucht.

Monochloressigsäure, 94,5 g in 2 l + Na_2O, 31 g in 2 l . . . . +14354
„ „ in 4 l + „ „ „ „ „ „ . . . . +14441
„ ungelöst + „ „ „ „ „ „ . . . . +11972
„ Lösungswärme hiernach . . . . — 2426
„ „ direct gefunden . . . . — 2331
Trichloressigsäure, 1 Mol. in 4 l + Na_2O, 1 Mol. in 2 l . . . . +14056
„ fest + „ gelöst . . . . +17055
„ „ + K_2O „ . . . . +17135
„ Lösungswärme hiernach . . . . + 3001
„ „ direct gefunden . . . . + 2894
Natriumtrichloracetat, 1 Thl. + 45 Thl. Wasser . . . . + 1738
1 Vol. dieser Lösung + $^1/_2$ Vol. „ . . . . + 227
Natriumtrichloracetat, Bildungswärme aus den festen Bestandthl. +26448
Natriumacetat, „ „ „ „ „ +18300 (Berthelot)
Glycocoll (Amidoessigsäure), 1 Mol. in 2 l + Na_2O, 1 Mol. in 2 l + 2991
Zersetzung des gebildeten Salzes durch HCl, 18,25 g in 2 l . . . +10955
Daher die Bildungswärme des Salzes . . . . + 2745
Einw. v. HCl auf das durch HCl aus d. Natriumsalz befreite Glycocoll + 1074
Zweite Einwirkung von HCl . . . . + 20
Glycocoll, 1 Mol. in 2 l + HCl, 1 Mol. in 2 l . . . . + 980
Zersetzung der gebildeten Verbindung durch Na_2O . . . . . . +12852
Daher für die Verbindung mit HCl = 13700 — 12852 . . . + 848
Natriumglycocollat, 1 Mol. in 4 l, 1 Vol. + 1 Vol. Wasser . . — 12
Glycocoll, 1 Thl. + Wasser 50 Thl. . . . . — 3580
Alanin, 1 Mol. in 8 l + Na_2O, 1 Mol. in 2 l . . . . + 2467
„ „ + HCl „ . . . . + 896.

Die für die nachverzeichneten Versuche angewandte *Amidobenzoësäure* schmolz bei 172° (Metasäure) :

Säure	Natron	Salz	Nitrobenzoësäure	Benzoësäure	Amidobenzoësäure
gelöst	gelöst	gelöst	+ 12804	+ 13500	+ 9270
fest	„	„	+ 7710	+ 700	+ 5110
gelöst	„	fest	+ 14074	+ 12700	+ 7874
fest	„	fest	+ 8980	+ 6200	+ 3725
Alle Körper wasserfrei			+ 18720	+ 16000	+ 13509.

(1) Compt. rend. **86**, 1329; Chem. Centr. 1878, 1329; Ann. chim. phys. [5] **17**, 251 u. 257.

Derselbe (1) hat das *thermochemische Verhalten* einiger *Phenolderivate* untersucht :

	Substanz	Natron	Salz	
Mononitrophenol, flüchtig *(Ortho-)*	gelöst	gelöst	gelöst	+ 9337
	fest	gelöst	gelöst	+ 3009
	gelöst	gelöst	fest	+ 12612
	fest	gelöst	fest	+ 284
	Alles wasserfrei			+ 16047.
Mononitrophenol, nicht flüchtig *(Para-)*	ungelöst	gelöst	gelöst	+ 4090
	gelöst	gelöst	gelöst	+ 8927 / + 8850 (indirect).
	Lösungswärme von 1 Mol.			— 4837
Mononitrophenol, (*Meta-* : 215°)	ungelöst	gelöst	gelöst	+ 7165
	gelöst	gelöst	gelöst	+ 7820
	Lösungswärme von 1 Mol.			+ 655.
Dichlorphenol, (213 bis 215°)	fest	gelöst	gelöst	+ 4773
	gelöst	gelöst	gelöst	+ 9064
	Lösungswärme von 1 Mol.			— 4291.

Die nachstehende Tabelle giebt eine Vergleichung mit dem Phenol und der Pikrinsäure, welche von Berthelot untersucht worden sind. Dabei sind das Natron, die Säure und das Salz in gelöster Form vorausgesetzt :

Substanz	Neutralisationswärme durch Natron
Phenol	+ 7400 cal
Orthomononitrophenol	+ 9337
Paramononitrophenol	+ 8890
Metamonochlorphenol	+ 7820
Dichlorphenol	+ 9064
Pikrinsäure	+ 13800.

Berthelot (2) hat die *Bildungswärmen der Erdphosphate* bestimmt durch Messung der Wärmemengen, welche frei werden, wenn man zu gelöster Phosphorsäure die drei alkalischen Erden in gelöstem Zustande nach steigenden Aequivalenten der letzteren zufügt :

(1) Compt. rend. **86**, 1392; Ann. chim. phys. [5] **12**, 263. — (2) Compt. rend. **87**, 575; Chem. Centr. 1878, 781.

PO_4H_3 (1 Aeq. in 6 l bei 16°) :

+ $^1/_2$ CaO gelöst ...	+ 14800	+ $^1/_2$ SrO gelöst ...	+ 15050
+ CaO „ ...	+ 24500	+ SrO „ ...	+ 25300
+ $^3/_2$ CaO „ ...	+ 29200 bis 30400	+ $^3/_2$ SrO „ ...	+ 30800
4te u. 5te $^1/_2$ CaO gel.	+ 600 ungefähr	4te u. 5te $^1/_2$ SrO gel.	+ 700 ungefähr

+ $^1/_2$ BaO gelöst	+ 15000
+ BaO „	+ 25400
+ $^3/_2$ BaO „	+ 30400
4te u. 5te BaO gelöst . . .	+ 600 ungefähr.

Isambert (1) hat die *Verbindungswärme der Metallchloride mit Ammoniak* bestimmt durch Auflösen der Verbindungen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure im Berthelot'schen Calorimeter. Die Wärmeentwicklung betrug für 1 Aeq. = 17 g verbundenes Ammoniak bei AgCl, $3 NH_3$ = 10540 cal; bei 2 AgCl, $3 NH_3$ = 11580 cal. Da unter gewöhnlichem Druck bei 20° die erstere Verbindung sich zersetzt und die zweite liefert, so darf man AgCl, $3 NH_3$ betrachten als eine Vereinigung von 2 AgCl, $3 NH_3$ mit $3 NH_3$, wobei also für 1 Aeq. Ammoniak 9500 cal entbunden würden. Für 1 Aeq. Ammoniak betrug die Wärmeentbindung bei $^1/_2$($ZnCl_2$, $2 NH_3$) = 22080 cal, bei $^1/_4$($ZnCl_2$, $4 NH_3$) = 16990 cal, bei $^1/_6$($ZnCl_2$, $6 NH_3$) = 14980 cal; bei $^1/_2$($CaCl_2$, $2 NH_3$) = 14030 cal, bei $^1/_4$($CaCl_2$, $4 NH_3$) = 12160 cal, bei $^1/_8$($CaCl_2$, $8 NH_3$) = 11030 cal. Die Verbindungswärme ist um so gröfser, eine je höhere Temperatursteigerung man zur Erzielung gleicher Dissociationsspannungen, z. B. von 760 mm, bedarf. Die Verbindungswärme des $ZnCl_2$ mit $6 NH_3$ übersteigt selbst die Bildungswärme des Salmiaks. Demgemäfs treibt ganz trockenes Chlorzink, welches durch Einwirkung von trockenem Chlor auf das Metall frisch bereitet wurde, beim Zusammenschmelzen mit frisch sublimirtem Salmiak reichlich Chlorwasserstoff aus, indem es den Salmiak zersetzt, aber nur theilweise bis zum baldigen Eintritt eines Gleichgewichtszustandes.

(1) Compt. rend. 86, 968.

J. Ogier (1) hat die *Bildungswärme des Phosphor- und Arsenwasserstoffs* bestimmt. Derselbe fand :

$PH_3 + Br_8 + {}^5/_2 H_2O = {}^1/_2 P_2O_5$ gelöst $+ 8\,HBr$ gelöst . . . $+ 254800$ cal.

Nun ist ${}^5/_2 (H_2, O) = 147500$; ${}^1/_2 (P_2, O_5)$ gelöst $= 202700$ (Thomsen); $8 (H, Br) = 236000$ (Berthelot); daher ist die Bildungswärme des *Phosphorwasserstoffs* PH_3 :

$(P, H_3) = 202700 + 236000 - 147500 - 254800 = + 36600$ cal.

Ferner wurde gefunden :

$P_2H + 11\,Br + 5\,H_2O = P_2O_5$ gelöst $+ 11\,HBr$ gelöst . . . 867200;

daher ist die Bildungswärme des *festen Phosphorwasserstoffs* P_2H : $(P_2, H) = 66700$ cal. Bei der Einwirkung von Brom auf 1 Aeq. Arsenwasserstoff wurden 212900 cal entbunden; daher ist die Bildungswärme des *Arsenwasserstoffs* AsH_3 : $(As, H_3) = - 11700$ cal. Folgende vergleichende Zusammenstellung :

$(N, H_3) = + 26700$ cal;	$(N, Cl_3) = - 38500$;	${}^1/_2 (N_2, O_3) = - 82800$;
$(P, H_3) = 36600$ cal;	$(P, Cl_3) = + 75800$;	${}^1/_2 (P_2, O_3) = + 182100$;
$(As, H_3) = - 11700$ cal;	$(As, Cl_3) = + 74600$;	${}^1/_2 (As_2, O_3) = + 77800$;

erklärt die bekannten Verschiedenheiten des chemischen Verhaltens.

Berthelot (2) hat die *Bildungswärme des Kohlenoxychlorids* und des *Kohlenoxysulfids* bestimmt. Das *Kohlenoxychlorid* wurde durch verdünnte Kalilauge in der Calorimeterflasche absorbirt und das gebundene Chlor gewogen. Die dabei entbundene Wärme betrug für $COCl_2 = 99$ g : $+ 112200$ cal. Daraus leitet sich ab :

$COCl_2 + H_2O +$ Wasser $= CO_2$ gelöst $+ 2\,HCl$ gelöst . . . $+ 64600$,
C Diamant $+ O + Cl_2 = COCl_2$ Gas . . . . . $+ 44600$,
$CO + Cl_2 = COCl_2$ . . . . $+ 18800$.

Mit gasförmigem *Kohlenoxysulfid* wurde in gleicher Weise verfahren, nur der Apparat vorher und nachher mit Stickstoff gefüllt und während der Absorption heftig bewegt. Es wurde die Umsetzung $COS + 2 K_2O = CO_3K_2 + K_2S$ vorausgesetzt.

(1) Compt. rend. **87**, 210; Chem. Centr. 1878, 618. — (2) Compt. rend. **87**, 571; Chem. Centr. 1878, 778; Ann. chim. phys. [5] **17**, 129.

Als thermische Bestätigung ergäben sich bei der Fällung durch verdünntes Bleiacetat + 6800 cal, d. i. genau der Unterschied zwischen der Bildungswärme des Bleiacetats + 6500 und derjenigen des Schwefelblei's aus Bleioxyd + 13300. Das Gewicht des absorbirten Oxysulfids wurde berechnet aus der vermittelst titrirter Jodlösung bestimmten Schwefelwasserstoffmenge in der mit Essigsäure angesäuerten verdünnten Lösung. Die Wärmeentbindung durch die Einwirkung des Kohlenoxysulfidgases auf Kali betrug + 48040 cal. Daraus leitet sich ab :

COS Gas + H_2O + Wasser = CO_2 gelöst + H_2S gelöst . . . . + 20200,
C Diamant + O + S fest = COS Gas . . . . . + 19600,
CO + S fest = COS Gas . . . . — 6200,
CO + S Gas = COS Gas . . . . — 3600.

Die letzte negative Zahl entspricht der geringen Beständigkeit des Kohlenoxysulfidgases. Seine Umwandlung in Schwefelkohlenstoff und Kohlendioxyd würde bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr entwickeln :

2 COS = CS_2 + CO_2 . . . . . + 40000 cal.

Bekanntlich vollzieht sich diese Reaction leicht in der Rothgluth. Nachfolgende Zusammenstellung vergleicht die Verbindung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff mit den vorhergehenden und mit allen die entsprechenden Verbindungen des Wasserstoffs :

CO + O . . .	+ 68200	H_2 + O . . .	+ 59000
CO + S Gas . .	— 3600	H_2 + S Gas . .	+ 7200
CO + Cl_2 . . .	+ 18800	H_2 + Cl_2 . . .	+ 44000.

J. Thomsen (1) theilt folgende *Bildungswärmen der Schwefelmetalle* mit :

Bildungswärme der Schwefelmetalle.

a. In Wasser lösliche Schwefelmetalle.

Reaction	Wärmeentwicklung	Reaction	Wärmeentwicklung
(K_2, S, Aq)	113260 cal	(K, S, H, Aq)	65100 cal
(Na_2, S, Aq)	103970	(Na, S, H, Aq)	60450
(Li_2, S, Aq)	115220	(Li, S, H, Aq)	66080
(Ba, S, Aq)	107180	(Ba, S_2, H_2, Aq)	124160
(Sr, S, Aq)	106650	(Sr, S_2, H_2, Aq)	123680
(Ca, S, Aq)	98330	(Ca, S_2, H_2, Aq)	115360
(H_2, S, Aq)	9260	(Mg, S_2, H_2, Aq)	114800
		(NH_3, S, H_2, Aq)	23890

(1) J. pr. Chem. [2] 19, 1 bis 21.

b. Unlösliche Schwefelmetalle.

Reaction	Wärmeentwicklung	Reaction	Wärmeentwicklung
(Mn, S, $n\,H_2O$)	46870 cal	(Tl_2, S)	21680 cal
(Zn, S, $n\,H_2O$)	41550	(Pb, S)	20400
(Cd, S, $n\,H_2O$)	33950	(Cu_2, S)	20240
(Fe, S, $n\,H_2O$)	23750	(Hg, S)	16860
(Co, S, $n\,H_2O$)	21710	(Ag_2, S)	5310
(Ni, S, $n\,H_2O$)	19370	(H_2, S)	4510

Vergleichung der Bildungswärme der Oxyde und der Schwefelmetalle :

R	(R, O, $n\,H_2O$)	(R, S, $m\,H_2O$)
Fe	68280 = 3 . 22760	23750
Ni	60840 = 3 . 20280	19370
Co	63400 = 3 . 21133	21710
Mn	94770 = 2 . 47385	46870
Zn	82680 = 2 . 41340	41550
Cd	65680 = 2 . 32840	33950
Tl_2	42240 = 2 . 21120	21680
Cu_2	40810 = 2 . 20405	20240
Hg	30660 = 2 . 15330	16860
Ag_2	5900 = 1 . 5900	5310
Pb	50300 = $^5/_2$. 20120	20400

Wärmeentwicklung bei der Zersetzung salpeters. Salze durch Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung :

R	(R, S, $n\,H_2O$)	(R, O, N_2O_5Aq)	(RN_2O_6Aq, SH_2Aq)
Mn	46370	117670	— 12200
Fe	23750	89620	— 6770
Ni	19370	83370	— 4900
Co	21710	84490	— 3680
Zn	41550	102510	— 1860
Cd	33950	86000	+ 7050
Pb	20400	68070	+ 11480
Tl_2	21630	66540	+ 14190
Cu	9730	52410	+ 16420
Hg	16860	37320	+ 33640
Ag_2	5310	16780	+ 47630.

Wärmeentwicklung bei der Zersetzung der Metalloxyde durch Schwefelwasserstoff.

	Thomsen.	Favre und Silbermann.	Berthelot.
(MnO_2H_2, SH_2Aq)	10700	—	10200
(FeO_2H_2, SH_2Aq)	14570	18580	14600
(NiO_2H_2, SH_2Aq)	18630	—	—
(CoO_2H_2, SH_2Aq)	17410	—	—
(ZnO_2H_2, SH_2Aq)	17970	15670	19200
(CdO_2H_2, SH_2Aq)	27370	—	—
(PbO, SH_2Aq)	29200	22350	26600
(CuO, SH_2Aq)	31670	32850	31600
(HgO, SH_2Aq)	45300	—	48700
(Tl_2O, SH_2Aq)	38490	—	—
(Cu_2O, SH_2Aq)	38580	—	—
(Ag_2O, SH_2Aq)	58510	57520	55800.

Berthelot (1) hat in einer Reihe von Mittheilungen die *gegenseitige Verdrängung des Sauerstoffs, Chlors, Broms und Jods aus ihren Verbindungen mit den Metallen, den Metalloïden und dem Wasserstoff* abgehandelt. Diese Austreibungen des einen Elements durch das andere regeln sich nach dem Vorzeichen der Umsetzungswärme. Es hängen die vergleichbaren Einwirkungen der Halogene und des Sauerstoffs auf die verschiedenen Metalle und Metalloïde und insbesondere die gegenseitige Verdrängung zwischen dem Jod und Sauerstoff, weder vom Typus noch von der atomistischen noch irgend einer anderen Formel der Verbindungen ab. Aber sie hängen ab von den Wärmemengen, welche entbunden werden durch die directe Verbindung der Metalle oder Metalloïde mit äquivalenten Mengen eines jeden der gegnerischen Elemente. Die Kenntniſs dieser Wärmemengen reicht aus, um den Sinn, die Besonderheiten und selbst die Umkehrung der Reactionen vorauszusehen. Die Gesammtheit der Erfahrungsthatsachen wird in dieser Hin-

(1) Compt. rend. **86**, 628, 787, 859, 920; **87**, 575, 667; Chem. Centr. 1878, 251, 313, 327, 376, 781; 1879, 9; Ann. chim. phys. [5] **15**, 185 bis 220 und **16**, 442 bis 447.

sicht verknüpft durch eine klare und bestimmte Theorie, welche die entgegengesetzten Einwirkungen der Verbindungen unter einander und in Beziehung zu den einfachen Körpern ableitet aus der Kenntnifs der Wärmeentwicklung bei der Bildung jeder Verbindung, vorausgesetzt dafs man auch die eigenthümlichen Bedingungen des Bestehens dieser einzeln für sich betrachteten Verbindung kenne im festen oder gasförmigen Zustand, wasserfrei, mit Wasser verbunden oder gelöst, mit dem Grad der Beständigkeit oder der Dissociation bei jeder Temperatur, inmitten eines jeden Mittels, d. h. genau unter den Umständen, unter welchen sie vorher besteht oder vielmehr sich während der Reaction selbst bilden mufs. Für die Vereinigung der *eigentlichen Metalle* mit Sauerstoff, Chlor, Bromgas und Jodgas zu festen wasserfreien Verbindungen hat man folgende Wärmeentwicklungen :

Metall	$^1/_2$O = 8	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127
K	< 69800 [1])	105000	100400	85400
Na	< 67800 [1])	97300	90400	74200
Ca	66000	85100	75800	59300
Sr	65700	92800	84000	nahezu 67000
Mg	nahezu 74900 [2])	75500	nahezu 70000	„ 54000
Mn	„ 47400 [2])	56000	„ 50000	„ 34000
Fe	„ 34500 [2])	41000	„ 35000	„ 20000
Zn	43200	48600	43100	30000
Cd	nahezu 33200 [2])	46600	42100	27900
Pb	25500	42600	38500	26400
Cu_2	21000	33100	30000	21900
Hg	15500	31400	30400	22400
Hg_2	21100	40900	39200	29200
Ag	3500	29200	27700	19700.

[1]) Diese Zahl bezieht sich auf die Bildung des Hydrats, schliefst also die Vereinigung mit $HO^1/_2$ in sich, welche nach Analogie der alkalischen Erden mindestens 8000 bis 10000 cal ausmacht. — [2]) Diese Zahl begreift die Hydratationswärme in sich, welche nach Analogie des Zinkoxyds (— 1400) und des Bleioxyds (+ 1200) sehr gering ist.

Diese Zahlen gelten für gewöhnliche Temperatur. Würde man sie auf 400 oder 500^0 beziehen, unter der Voraussetzung, dafs die Verbindungen fest bleiben und die Componenten gasförmig, so würde die thermische Abweichung zwischen der Bildung eines Oxyds und derjenigen eines Haloïdsalzes um

+ 1000 bis 800 cal im Mittel zu Gunsten des Oxyds wachsen. Nach diesen Werthen mufs das gasförmige *Chlor* alle Bromide und Jodide der Metalle zersetzen, wie die Erfahrung bestätigt; es zersetzt sie ebensowohl im gelösten Zustand, wie die Bildungswärmen der gelösten Salze erweisen könnten. Das *Brom* mufs ebenfalls alle Jodide, sowohl wasserfrei als gelöst zersetzen. Der *Sauerstoff* giebt zu wechselnden Resultaten Anlafs und ist dadurch zur Erprobung der thermischen Theorie besonders geeignet. Die beiden Erscheinungen, die thermische und die chemische, ändern wiederholt das Zeichen in der Reihe der Metallverbindungen, und zwar gleichzeitig. Das *Chlorgas* mufs nach den obigen Zahlen alle wasserfreien *Metalloxyde* der Tabelle zersetzen. Die Erfahrung bestätigt diefs bei angemessener Temperaturerhöhung. Die nämliche Reaction findet auch für die Oxyde des Golds und Platins u. s. w. statt. Aber die letzteren sind an sich leicht zersetzbar durch Wärme allein. Wegen einer entsprechenden, wenn auch mehr begrenzten Zersetzung sind auch die Eisen- und Kupferverbindungen von der Tabelle ausgeschlossen worden. Die Oxyde der Erdmetalle und mehrere andere absorbiren schon in der Kälte Chlor, unter Bildung von unterchlorigsauren Salzen und anderen secundären Producten, welche aber bei steigender Temperatur zerstört werden, so dafs sich die Reaction auf eine reine und einfache directe Einführung des Chlors für Sauerstoff zurückführt. Die entgegengesetzte Substitution, diejenige des Chlors durch Sauerstoff, kann mit verschiedenen Metallen und Metalloïden statthaben, die saure Chloride bilden, wie Phosphor, Silicium u. s. w., deren Bildungswärme von derjenigen der entsprechenden Oxyde übertroffen wird (1). Das gasförmige *Brom* mufs fast alle *Metalloxyde* der Tabelle zersetzen, unter Bildung von Metallbromiden und freiem Sauerstoff. Die Erhitzung dieser Oxyde im Bromdampf reicht aus zu ihrer Umwandlung in Bromide, unter Entbindung von Sauerstoff. Der umgekehrte Ersatz, d. h. derjenige

(1) Siehe diesen JB. weiter unten S. 107 ff.

des Broms durch Sauerstoff, mufs sich mit gewissen Metallen und Metalloïden leichter vollziehen als derjenige des Chlors durch Sauerstoff, weil die Wärmeentbindung bei der Vereinigung mit dem nämlichen Element in allen bekannten Fällen für das Brom geringer ist als für das Chlor. Erhitzt man z. B. ein Stück Arsenbromür in trockenem Sauerstoff gegen 400°, so entwickelt sich reichlich Brom, während Sauerstoff absorbirt wird. Selbst in der Reihe der eigentlichen Metalle halten sich Sauerstoff und Brom das Gleichgewicht gegenüber dem Zink, indem die Wärmeentwicklungen gegen 400 bis 500° nahezu die gleichen sind. Wirklich entbindet ein trockener Sauerstoffstrom Brom aus, bis zur Verflüchtigung erhitztem, Zinkbromid; aber die Reaction ist unvollständig. Bei Magnesiumbromid findet die nämliche Reaction statt, ebenfalls im Einklang mit den wahrscheinlichen Wärmewerthen. Mit den Bromiden von Kalium, Natrium, Baryum, Calcium, Silber bemerkt man nichts Analoges. Dagegen wird wasserfreies Manganbromür leicht zersetzt durch trockenes Sauerstoffgas gegen Dunkelrothgluth, unter Entwicklung von Brom und Bildung von Manganoxyd. Es kann diefs vorausgesehen werden nach den das Chlor betreffenden Thatsachen (1), da die Wärme bei der Bromirung der Metalle stets geringer ist als bei der Chlorirung. Die gegenseitigen Verdrängungen zwischen *Jodgas* und *Sauerstoff* verdienen eine ganz besondere Beachtung. In der That sind die aus den Zahlen der Tabelle sich ergebenden Voraussehungen sehr geeignet zur Erörterung und Prüfung der Theorie vermöge ihrer Verschiedenheit je nach der Natur der Metalle, welche mit den beiden elektronegativen Elementen zusammenkommen. Von Kalium und Natrium mufs bei geeigneter Temperatur das Jod den Sauerstoff vollständig verdrängen, wie Gay-Lussac bei Dunkelrothgluth wirklich beobachtet hat. Jedoch kann die entgegengesetzte Reaction wenigstens bis zu einem gewissen Grad beobachtet werden bei niedrigerer Temperatur und unter beson-

(1) Siehe diesen JB. S. 109.

deren Bedingungen. Wirklich absorbirt Kaliumjodid gegen 400 bis 500° den Sauerstoff unter Bildung eines basischen Kaliumjodats und von Polyjodid. Diese Reaction ist aber im Einklang mit dem Princip der gröfsten Arbeit, denn die Bildung eines jeden Aequivalents Jodat durch Einwirkung von Sauerstoff auf Kaliumjodid würde bei gewöhnlicher Temperatur 44100 cal entbinden und diese Energie wirkt ergänzend mit bei der gleichzeitigen Verdrängung einer gewissen Menge Jod durch Sauerstoff. Dagegen mufs nach den Zahlen der Tabelle vom Calcium und den Erdmetallen der Sauerstoff das Jodgas direct verdrängen. Schmilzt man Calciumjodid, um es wasserfrei zu erhalten, in einer indifferenten Atmosphäre, füllt den Ballon nach dem Erkalten mit trockenem Sauerstoff und erhitzt von neuem, so entwickelt sich vom Wiederbeginn des Schmelzens an reichlich Jod unter dem Sauerstoffstrahl und man kann so reinen Kalk erhalten. Dieser Versuch gelingt gleichfalls mit den wasserfreien Jodiden von Baryum, Lithium und Strontium. Jedoch können nach Gay-Lussac Kalk, Baryt und Strontian Jod absorbiren ohne Sauerstoff zu entbinden, ohne Zweifel unter Bildung von Jodat. Aber es ist diefs eine secundäre Reaction, deren Producte unter dem Einflufs einer höheren Temperatur oder eines Ueberschusses von Sauerstoff verschwinden. Die unmittelbare und reichliche Verdrängung des Jodgases durch Sauerstoff gelingt ebenfalls bei Magnesiumjodid und Zinkjodid, dem letzten Körper, bei welchem Gay-Lussac dieselbe bemerkt hat, und gleich gut mit Cadmiumjodid, einem schönen krystallisirten und wasserfreien Körper. Trockenes Manganjodür fängt im Sauerstoff Feuer und verbrennt wie Zunder unter Jodentwicklung zu Manganoxyd. Die erwärmten Jodüre des Zinns und Arsens werden so stark von Sauerstoff angegriffen, dafs sie Feuer fangen und mit einer fahlblauen Flamme verbrennen zu Zinkoxyd und arseniger Säure. Die Verbrennung des Aluminiumjodids haben schon Deville und Troost bemerkt, der Dampf desselben detonirt beim Mischen mit Sauerstoff. Eine ähnliche Beobachtung hat Hautefeuille beim Titanjodid gemacht. Bekanntlich findet das Gleiche statt bei den Jodüren des Phos-

phors, des Siliciums und wahrscheinlich auch der anderen Metalloïde. Aber das thermische Zeichen der Erscheinung bleibt unentschieden für Bleijodür und das Protojodür des Kupfers, wahrscheinlich auch für Wismuthjodür. Daher treten hier wieder als bemerkenswerthe Umstände die Erscheinungen des Gleichgewichts und der Dissociation auf, welche ohne Zweifel von der Bildung secundärer Verbindungen, von Oxyjodiden und anderen, begleitet sind, wodurch es möglich wird, nach Belieben jedes der Elemente durch sein gegnerisches zu ersetzen, je nach den relativen Verhältnissen. Für das Quecksilber und das Silber übertrifft die Bildungswärme der Jodide merklich diejenige der Oxyde. Daher verdrängt das Jod leicht den Sauerstoff aus diesen Oxyden, während die umgekehrte Reaction nicht beobachtet werden konnte.

Aluminium : Wärmeentwicklungen.

Reaktion		Wärme
$Al_2 + O_3 = Al_2O_3$	ungefähr	+ 391600
$Al_2 + Cl_6 = Al_2Cl_6$ wasserfrei		+ 321800
$Al_2 + Br_6$ Gas $= Al_2Br_6$ wasserfrei		+ 265200
$Al_2 + J_6$ Gas $= Al_2J_6$ „		+ 172600.

Demgemäſs entwickelt das Aluminiumchlorid beim Erhitzen mit trockenem Sauerstoff in einem kleinen Ballon zur Dunkelrothgluth Chlor. Aber die Reaction ist sehr unvollständig. Aluminiumjodid fängt Flamme in trockenem Sauerstoff. Ebenso Aluminiumbromid in der Rothgluth.

Zinn : Wärmeentwicklungen.

Reaktion	Wärme	
$Sn + O = SnO$ wasserhaltig	+ 69000	
$Sn + O_2 = SnO_2$ „	+ 135200	
$Sn + Cl_2 = SnCl_2$ wasserfrei, kryst.	+ 80800	(Thomsen)
$Sn + Cl_4 = SnCl_4$ flüssig	+ 127200	„
$Sn + Br_2$ Gas $= SnBr_2$ wasserfrei, kryst.	+ 71400	(Berthelot)
$Sn + Br_4$ Gas $= SnBr_4$ „ „	+ 115400	„
$Sn + Br_4$ Gas $= SnBr_4$ flüssig	+ 112400	„

Der Sauerstoff muſs das Brom verdrängen aus beiden Bromiden des Zinns. Wirklich fängt das Zinnbromür Feuer beim Erhitzen zur Rothgluth in trockenem Sauerstoff und liefert Brom und Zinnsäure. Das Zinnbromid giebt Brom aber ohne Feuer

zu fangen. Der Sauerstoff mufs das Jod aus den Jodiden des Zinns verdrängen. In der That fangen beide Feuer im Sauerstoff gegen Dunkelrothgluth unter Bildung von Joddampf und Zinnsäure. Die Bildung eines Oxychlorürs scheint folgende Umwandlungen zu bedingen: Das gelöste Zinnchlorür absorbirt leicht Sauerstoff, das wasserfreie liefert beim Erhitzen im Sauerstoff Zinnchlorid und Zinnsäure: $SnCl_2 + O = SnCl_2O$ ... + 50400. Diese Reaction vollzieht sich gegen 500° in einer zugeschmolzenen Röhre. Zinnoxydul und Chlor liefern das nämliche Product: $SnO + Cl_2 = SnOCl_2$ ... + 62200.

Phosphor: Wärmeentwicklungen.

$P + \frac{1}{2}O_5 = \frac{1}{2}P_2O_5$ wasserfreie Phosphorsäure	+ 181900	(Thomsen)
$P + \frac{1}{2}O_3 = \frac{1}{2}P_2O_3$, wasserfrei . .	< + 87400	„
$P + Cl_5 = PCl_5$	+ 107800	(Berthelot u. Louguinine)
$P + Cl_3 + O = PCl_3O$	+ 142600	„ „
$P + Cl_3 = PCl_3$ flüssig	+ 75800	„ „
$P + Br_3$ Gas $= PBr_3$ flüssig	+ 54600	„ „
$P + Br_3$ flüssig $= PBr_3$ flüssig	+ 42600	
$P + J_3$ Gas $= PJ_3$ kryst.	+ 26700	„ „
$P + J_3$ fest $= PJ_3$ kryst.	+ 10500.	

Demnach mufs der Sauerstoff das Chlor ersetzen im Phosphorperchlorid und zunächst Oxychlorid und hierauf Phosphorsäureanhydrid bilden. Wirklich wird das Phosphorperchlorid beim Erhitzen mit Sauerstoff auf 500° in einem zugeschmolzenen Glasrohr in Oxychlorür verwandelt unter Entbindung von Chlor, wie schon E. Baudrimont gefunden hatte. In lebhafter Rothgluth hat Davy Phosphorsäure erhalten. Der Sauerstoff mufs verdrängen und verdrängt wirklich das Chlor im Phosphorchlorür, indem als Zwischenproduct Oxychlorid und endlich Phosphorsäure entsteht. Der Sauerstoff mufs leicht das Brom im Phosphorbromür verdrängen. Wirklich entzündet sich letzteres in einem Strom von trockenem Sauerstoff unter Freiwerden von Brom bei etwa 200°. Noch leichter tauschen die Jodide des Phosphors das Jod gegen den Sauerstoff aus, ebenfalls unter Entflammung.

Arsen : Wärmeentwicklungen.

$As + \frac{5}{2} O_5 = \frac{1}{2} As_2O_5$ wasserfrei . . .	+ 109700	(Thomsen)
$As + \frac{3}{2} O_3 = \frac{1}{2} As_2O_3$ wasserfrei . . .	+ 77800	„
$As + \frac{3}{2} O_3 = \frac{1}{2} As_2O_3$ gelöst	+ 78500	
$As + Cl_3 = AsCl_3$ flüssig	+ 69400	(Berthelot)
$As + Br_3$ Gas $= AsBr_3$ kryst.	+ 59100	„
$As + Br_3$ flüssig $= AsBr_3$ kryst. . . .	+ 47100	
$As + J_3$ Gas $= AsJ_3$ kryst.	+ 28800	„
$As + J_3$ fest $= AsJ_3$ kryst.	+ 12600	

Nach den Zahlen vorstehender Tabelle mufs der Sauerstoff das Arsenjodür zersetzen. Letzteres entzündet sich beim Erwärmen im Sauerstoff und bildet Jod und arsenige Säure. Gleichfalls mufs das Arsenbromür zersetzt werden durch Sauerstoff. Läfst man einige Tropfen dieser Verbindung in einen starken, mit trockenem Sauerstoff gefüllten Glaskolben fallen, dessen Boden auf Dunkelrothgluth erhitzt ist, so erscheint Brom unter Bildung von Oxybromür, während bei Wiederholung des Versuchs mit Kohlensäure statt Sauerstoff keine Zersetzung des Arsenbromürs erfolgt. Der Sauerstoff mufs das Chlor verdrängen und das Arsenchlorür in arsenige Säure unter Wärmeentbindung verwandeln, die für 500° noch gröfser wird als die für die Kälte berechnete. Die Bildung von Arsensäure, falls diese in der Rothgluth ohne Dissociation beständig wäre, könnte die Wärmeentbindung nur vermehren. Wirklich zersetzt sich das Arsenchlorür, wenn man es in einem trockenen Sauerstoffstrome verdampft und durch eine rothglühende Porcellanschale leitet, unter Bildung von freiem Chlor und eines gummösen weifsen amorphen Oxychlorürs, das sich von der arsenigen und Arsensäure ableitet. Aber die Reaction ist unvollständig. Jedoch ist auch die umgekehrte Reaction möglich und von R. Weber (1) untersucht worden. Es kommt diefs von der einem thermischen Maximum entsprechenden Bildung einer dissociirbaren intermediären Verbindung, des erwähnten complexen Oxychlorids, welches sich durch Destillation leicht zer-

(1) JB. f. 1861, 149.

setzt, unter Entwicklung von Arsenchlorür und Hinterlassung von Arsensäure. Die ganze Reaction drückt sich aus durch die Gleichung $^5/_2 As_2O_3 + 3 Cl_2 = ^3/_2 As_2O_5 + 2 AsCl_3 \ldots +$ 81,400 cal (in der Kälte). Das Oxychlorid bildet sich gleichfalls unter Wärmeentbindung. Diese dissociirbare Verbindung dient als Angelpunkt für die complexen Gleichgewichtszustände, welche die Verdrängung, sei es des Chlors durch den Sauerstoff, sei es des Sauerstoffs durch das Chlor gestatten. Entsprechende Verbindungen spielen eine ganz gleiche Rolle bei der umkehrbaren Verdrängung zwischen den beiden Elementen in ihrer Verbindung mit Eisen, Mangan, Kupfer, mit welchen Metallen der Sauerstoff und das Chlor mehrere Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen eingehen. Die Wirkungen stammen von dem Zusammentreffen von zwei Energien : der chemischen Energie, welche die eigentliche Reaction bestimmt, und der Energie der Wärme oder der Disaggregation, welche auf einige der einzeln für sich betrachteten Producte einwirkt und insbesondere auf die unter der gröfsten Wärmeentbindung gebildete Verbindung. Daher stammen gewisse Gleichgewichtszustände, die wieder abhängen von den relativen Massen, von der Entfernung durch Flüchtigkeit oder Unlöslichkeit.

Silicium : Wärmeentwicklungen.

$Si + Cl_4 = SiCl_4$ flüssig . . . + 157600 (Troost u. Hautefeuille)
$Si + O_2 = SiO_2$ gelöst . . . . + 207400 (Berthelot)
$Si + Br_4$ Gas $= SiBr_4$ flüssig . . + 120400 „
$Si + J_4$ Gas $= SiJ_4$ fest . . . + 58000.

Demnach mufs der Sauerstoff das Jod verdrängen. Wirklich fängt nach Friedel das Siliciumjodür an der Luft Feuer. Der Sauerstoff mufs das Brom verdrängen. Es geschieht diefs, wenn einige Tropfen Siliciumbromür in einen mit Sauerstoff gefüllten und zur Rothgluth erhitzten Kolben fallen. Der Sauerstoff mufs das Chlor verdrängen. Wirklich haben Troost und Hautefeuille erkannt, dafs Siliciumchlorür und Sauerstoff beim Durchleiten durch eine rothglühende Röhre verschiedene Oxychloride bilden. Bei Wiederholung des Versuchs stellte sich auch die Bildung einer bemerklichen Menge Silicium heraus.

Bor : Wärmeentwicklungen.

$B + Cl_3 = BCl_3$ Gas . . . . . + 104000 (Troost u. Hautefeuille)
$B + Br_3$ Gas $= BBr_3$ flüssig . . + 73100 (Berthelot)
$B + {}^1/_2 O_3 = {}^1/_2 B_2O_3$ fest . . . + 156300 „

Das Borbromid mufs austauschen, und tauscht wirklich in der Rothgluth aus, sein Brom gegen Sauerstoff. Der Sauerstoff mufs das Chlor verdrängen. Wirklich haben Troost und Hautefeuille auf die Bildung von Oxychlorür bei dieser Reaction aufmerksam gemacht. Bei der Wiederholung wurde auch Borsäure erhalten.

Wasserstoff : Wärmeentwicklungen.

$H + Cl = HCl$ Gas	+ 22000
$H + Cl = HCl$ gelöst . . .	+ 39300
$H + Br = HBr$ Gas	+ 13500
$H + Br = HBr$ gelöst . . .	+ 28500
$H + J = HJ$ Gas	— 800
$H + J = HJ$ gelöst	+ 18600
$H + {}^1/_2 S = {}^1/_2 H_2S$ Gas . .	+ 3600
$H + {}^1/_2 S = {}^1/_2 H_2S$ gelöst . .	+ 5900
$H + {}^1/_2 O = {}^1/_2 H_2O$ Gas . .	+ 29500
$H + {}^1/_2 O = {}^1/_2 H_2O$ flüssig .	+ 34500.

Nach diesen Zahlen mufs das Chlor das Brom und Jod und das Brom das Jod verdrängen sowohl in den gasförmigen, als in den gelösten Wasserstoffsäuren. Es steht diefs im Einklang mit geläufiger Erfahrung. Das Chlor und das Brom müssen den Schwefel verdrängen aus dem Schwefelwasserstoff, sei dieser gasförmig oder gelöst. Die Erfahrung bestätigt diefs (1). Das Jod mufs den Schwefel verdrängen aus dem gelösten Schwefelwasserstoff unter Bildung von verdünnter Jodwasserstoffsäure (2); aber der Schwefel mufs dagegen die gasförmige Jodwasserstoffsäure zersetzen unter Bildung von gasförmigem Schwefelwasserstoff. Auf trockenen Schwefelwasserstoff wirkt Jod in einer zugeschmolzenen Röhre auch gegen 500° nicht ein. Dagegen

(1) Siehe auch Alex. Naumann, JB. f. 1876, 80. — (2) Alex. Naumann, JB. f. 1869, 104.

reagiren trockener Jodwasserstoff und Schwefel selbst in der Kälte, rascher bei 100 und 500° nach der Gleichung $2HJ + S_{(n+1)} = H_2S + J_2S_{(n)}$. Demgemäfs zeigt sich beim Oeffnen der Röhre unter Wasser sofort eine Gasvolumverringerung auf die Hälfte, dann steigt das Wasser langsamer und trübt sich in Folge der entgegengesetzten Reaction, der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Jod oder vielmehr Jodschwefel. Der Sauerstoff mufs den Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff verdrängen, sei dieser gasförmig oder gelöst. Diese Reactionen sind sehr bekannt. Zwischen Chlor und Sauerstoff deutet die Theorie auf Gleichgewichtszustände. Einerseits mufs das gasförmige Chlor das Wasser zersetzen unter Bildung von gelöstem Chlorwasserstoff, denn

$$Cl_2 + (n + 1)\,H_2O = O + (2\,HCl + n\,H_2O) \ldots . + 9600.$$

Andererseits mufs der gasförmige Sauerstoff das wasserfreie Chlorwasserstoffgas zersetzen, denn

$$O + 2\,HCl = Cl_2 + H_2O \text{ Gas} \quad \ldots . \quad + 15000.$$

Die beiden Reactionen sind aber weder in dem einen noch in dem anderen Sinne jemals vollständig. Der Sauerstoff mufs Brom aus der gasförmigen und gelösten Bromwasserstoffsäure verdrängen. Eine Mischung von $2HBr + O$ verwandelte sich durch 10stündiges Erhitzen auf 500 bis 550° vollständig in $H_2O + Br_2$. Wasser und Brom wirken selbst bei 500° nicht aufeinander ein. Der Sauerstoff mufs das Jod aus der gasförmigen und gelösten Jodwasserstoffsäure verdrängen. In der That läfst sich eine Mischung von 4 Vol. Jodwasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoff entzünden und brennt mit rother Flamme : $2HJ + O = H_2O + J_2$. Man weifs, wie rasch gelöster Jodwasserstoff sich unter dem Einflufs der Luft zersetzt. Wasser und Jod wirken weder bei 100° noch bei 500° aufeinander. — Die thermische Substitution des Chlors für Bromgas schwankt von 11800 bis 2300 cal, diejenige des Bromgases für Jodgas von 16500 bis 7300, ohne das Zeichen zu ändern; diejenige des Sauerstoffs für Chlor von 23500 (P) bis − 26400 (Ag). Diese Zahlen zeigen keine Spur weder von einem gemeinsamen constanten Werthe, noch von

einer allgemeinen einfachen Zahlenbeziehung zwischen der Substitution des Chlors für Brom und derjenigen des Broms für Jod; aber die auf Gruppen analoger Metalle bezüglichen Zahlenwerthe liegen einander nahe.

	Cl für Br	Br für J
K	6600	13800
Na	7100	16500
$^1/_2$ Ca	9200	16500
$^1/_2$ Zn	5000	13000
$^1/_2$ Cd	4900	14200
$^1/_2$ Pb	5200	11000
$^1/_2$ $Cu(R_2)$	3400	—
$^1/_2$ $Cu_2(R_2)$	3900	7300
$^1/_2$ $Hg(R_2)$	2800	7300
$^1/_2$ $Hg_2(R_2)$	4200	—
Ag	2700	7500
$^1/_2$ $Pt(R_2)$	1500	—
$^1/_4$ $Pt(R_4)$	2500	—
$^1/_2$ $Sn(R_2)$	4700	—
$^1/_4$ $Sn(R_4)$	3700	—
$^1/_3$ As	3400	10100
$^1/_3$ P	7100	9800
$^1/_6$ Al_2	9400	15400
$^1/_4$ Si	9300	15400
$^1/_3$ Bo	11800	—
H	8500	14300.

Berthelot (1) zeigt in einer Mittheilung über die *Zersetzung der Wasserstoffsäuren durch die Metalle*, dafs aufser den Metallen (M) der alkalischen Erden und der Eisen-, Zink-, Cadmium- und Zinngruppe auch Blei, Kupfer, Silber und Quecksilber von Jodwasserstoff und Bromwasserstoff leicht, von Chlorwasserstoff etwas schwieriger angegriffen werden, in Uebereinstimmung mit der Theorie, denn die einschlägigen Bildungswärmen betragen :

(1) Compt. rend. 87, 619; Chem. Centr. 1878, 824; Ann. chim. phys. [5] 16, 433.

H+J Gas ... —	800	H + Br Gas ... +	18500
M+J „ ... +	8500 bis 2800	M + Br „ ... +	100000 bis + 42000
½Pb+J „ ... +	26400	½Pb + Br „ ... +	38500
$^1/_2Cu_2$+J „ ... +	21900	$^1/_2Cu_2$ + Br „ ... +	30000
$^1/_2Hg_2$+J „ ... +	29200	$^1/_2Hg_2$ + Br „ ... +	39200
Ag+J „ ... +	19700	Ag + Br „ ... +	27700

H + Cl ... +	22000
M + Cl ... +	105000 bis 40000
½Pb + Cl ... +	41400
$^1/_2Cu_2$ + Cl ... +	33100
$^1/_2Hg_2$ + Cl ... +	40900
Ag + Cl ... +	29200.

Nur das Palladium und das Platin, mit den Bildungswärmen der Chlorüre 26300 und 22600, wirkten auf Chlorwasserstoff bei 550° nicht zersetzend ein. Diese Thatsache erklärt sich zugleich durch den geringen Betrag der Bildungswärme und durch die Unbeständigkeit der Chloride, welche bei der zur Wechselwirkung der Metalle und des Chlorwasserstoffgases nöthigen Temperatur nicht mehr bestehen. Die Einwirkung des Quecksilbers und des Silbers auf Chlorwasserstoff zwischen 550 und 800° ist durch die entgegengesetzten Reactionen begrenzt. Bei einstündigem Erhitzen von 13,5 g Quecksilber und 48 ccm reinem Chlorwasserstoff in einem Glasrohr auf möglichst hohe Temperatur erhielt Berthelot (1) etwas über 1 ccm Wasserstoff, also die Zersetzung von 0,05 des Chlorwasserstoffs.

Berthelot (2) hat die *gegenseitige Verdrängung der schwachen Säuren* untersucht, zunächst erinnernd an folgende Wärmeentwickelungen N durch Vereinigung verdünnter Kalilauge mit verschiedenen Säuren :

$^1/_2K_2O$ verdünnt + HCy verdünnt ... +	3000	+HCl verdünnt ... +	13700
„ „ + H_2S „ ... +	7700	+NO_3H „ ... +	13800
„ „ + C_6H_6O „ ... +	7800	+$C_2H_4O_2$ „ ... +	13300
„ „ + $^1/_2B_2O_3$ „ ... +	10000		
„ „ + CO_2 „ ... +	11000.		

(1) Compt. rend. 87, 673. — (2) Compt. rend. 87, 671; Chem. Centr. 1879, 12.

Die Säuren der ersten Columne werden aus ihrer Vereinigung mit den Alkalien vollständig oder nahezu vollständig verdrängt durch diejenigen der zweiten, wie früher gezeigt (1) wurde. Bezüglich des Verhaltens der schwachen Säuren zu einander fand Berthelot:

Cyanwasserstoffsäure und Borsäure:

CyK (1 Aeq. in 4 l) + $^1/_2 B_2O_3$ (1 Aeq. in 2 l) ... + 4200 } N-N_1 = 7100
BO_2K „ + CyH „ ... — 2900 } berechnet 7000.

Es findet eine Theilung statt, welche sich in dem einen Falle durch eine Entbindung, in dem umgekehrten durch eine Absorption von Wärme kund giebt, welch letztere aus der theilweisen Zersetzung der ins Spiel kommenden Salze durch Wasser entspringt.

Cyanwasserstoffsäure und Carbolsäure:

CyK (1 Aeq. in 4 l) + C_6H_6O (1 Aeq. in 2 l) ... + 1400 } N-N_1 = 4850
C_6H_5KO „ + CyH „ ... — 3450 } berechnet 4800.

Es findet eine Theilung statt nahezu in dem Verhältniſs 2 : 5. Die Verdünnung hat auf jedes der einzeln für sich genommenen Salze kaum merkliche Wirkungen.

Carbolsäure und Borsäure:

C_6H_5KO (1 Aeq. in 4 l) + $^1/_2 B_2O_3$ (1 Aeq. in 2 l) ... + 2200 } N-N_1 = 2300
BO_2K „ + C_6H_6O „ ... — 100 } berechnet 2200.

Die Theilung ist hier sehr schwach, indem die Borsäure nahezu ganz die Carbolsäure verdrängt.

Schwefelwasserstoff und Kohlensäure:

H_2S (1 Aeq. in 32 l) + CO_3KH (1 Aeq. in 4 l) ... — 2900
H_2S „ + $2^2/_3 CO_3KH$ „ ... — 3400.

Die vollständige Verdrängung entspricht — 3300 cal. Demnach sättigt sich die Schwefelwasserstoffsäure in Gegenwart eines Ueberschusses des Dicarbonats fast vollständig; bei gleichen Aequivalenten nimmt sie ungefähr $^7/_8$ der Base in Beschlag.

(1) JB. f. 1872, 90.

Nach T. L. Phipson (1) erwärmt sich ein Stück *Chlorkalk* sehr stark vor der Oeffnung einer engen Röhre, aus welcher ein starker Strom von *Schwefelwasserstoff* austritt. Chlorgeruch tritt auf und ein sehr leichter Absatz von Schwefel auf dem Chlorkalkstück. Der Wasserstoff und der gröfste Theil des Schwefels des Schwefelwasserstoffs verbrennen auf Kosten des Sauerstoffs der unterchlorigen Säure, während deren Chlor frei wird.

A. Mitscherlich (2) berichtet von Seinen Beobachtungen über den *Verbrennungspunkt* (3) *von Gasen*. Von einem einzigen Verbrennungspunkt bei jeder Gasart läfst sich nicht wie bei festen Körpern oder Flüssigkeiten sprechen. Zunächst ist derselbe unabhängig von der Bereitungsweise der Gasarten, wenn dieselben nur vollständig rein sind, und bei vielen Gasarten, z. B. beim Wasserstoffe davon, ob er bei Zutritt von Licht nach Wochen oder sogleich benutzt wird. Abhängig ist er: 1) von der Form der Gefäfse, in denen die Verbrennung vor sich geht; 2) von dem Material der Wandungen derselben; 3) von der Menge des beigemischten Sauerstoffs; 4) von der Art und der Menge der etwa beigemischten Gasarten; 5) von dem Drucke.

F. Rosetti (4) hat *Flammentemperaturen* direct gemessen mittelst eines Eisenplatinelements, bestehend aus zwei in Porcellanröhrchen eingeschlossenen 0,3 mm dicken Drähten, deren hervorragende Enden auf etwa 2 mm lang vereinigt und hier mit zusammengesintertem Kaolin bedeckt sind. Die freien Enden der beiden Drähte sind an dicke Kupferdrähte gelöthet, welche zum Galvanometer führen. Die Graduation des Instruments wurde für niedrigere Temperaturen mittelst des Thermometers, für höhere, aber nicht über 825° reichende mittelst des Calorimeters erzielt. Da für die aus den Bestimmungen

(1) Compt. rend. 86, 1196. — (2) Chem. Centr. 1878, 828 aus Tagebl. d. 51. Naturf.-Vers. zu Cassel, 1878, 143. — (3) JB. f. 1874, 59; f. 1877, 1032. — (4) Ber. 1877, 2054 (Corresp.); 1878, 809 (Corresp.) aus Instituto veneto [5] 4; im Ausz. Dingl. pol. J. 229, 194.

sich ergebende Curve namentlich der letztere Antheil fast geradlinig ist, so glaubte Rosetti die Curve in diesem Sinne ohne gröfseren Fehler verlängern zu können. — In einem kräftigen Bunsenbrenner treten auf 1 Vol. Gas etwa 2,2 Vol. Luft zu und das Temperaturmaximum der 17 cm langen Flamme ist 1360° im farblosen Flammenmantel, 1250° in der violetten Zone, während die innere blaue Flamme 1200° nicht erreicht. In dem 7 cm langen dunklen Flammenkegel beobachtete man 1 cm oberhalb der Brenneröffnung etwa 250°, 2 cm oberhalb derselben etwas über 400° bis zu 4 bis 5 cm Höhe, während in einer Höhe von 6 cm eine Temperatur von 650° beobachtet wurde. Gasflammen sind bei stärkerem Gasdruck allerdings viel gröfser, aber die entsprechenden Flammenzonen zeigen doch nahezu dieselbe Temperatur und bei bedeutend verschiedenem Druck ist die Temperaturdifferenz kaum gröfser als 20°. Die folgenden, in einem unten geschlossenen Bunsenbrenner verbraunten Mischungen von Gas und Luft, oder Stickstoff, oder Kohlensäure ergaben die beigesetzten Temperaturen für den heifsesten Theil der Flamme:

1	Vol.	Gas	und	2	Vol. Luft	1260°
1	„	„	„	2½	„ „	1150
1	„	„	„	3	„ „	1116
1	„	„	„	1	„ Stickstoff	1180
1	„	„	„	1½	„ „	1240
1	„	„	„	2	„ „	1150
1	„	„	„	2½	„ „	1080
1	„	„	„	3	„ „	1040
1	„	„	„	4	„ „	960
1	„	„	„	½	„ Kohlensäure	1190
1	„	„	„	²/₃	„ „	1170
1	„	„	„	1	„ „	1100
1	„	„	„	1½	„ „	1020
1	„	„	„	2	„ „	880
1	„	„	„	3	„ „	780.

Der Stickstoff, dessen specifische Wärme bei gleichem Volum nur 0,71 von derjenigen der Kohlensäure ist, kühlt also die Flammen viel weniger ab. Eine Mischung, welche 4 Vol. Luft

enthält, brennt in einem Bunsenbrenner nicht mehr, wohl aber in einem Leuchtbrenner. Die fächerförmige Flamme ergab ein Maximum von 958°. Eine Mischung von 4 Vol. Kohlensäure brennt nur in Berührung mit einer Flamme. Ferner wurde noch beobachtet:

in einem Stearinlicht		940°
in einer Locatellilampe		920
Petroleumlampe	ohne Cylinder im leuchtenden Theil	920
	ohne Cylinder im rußenden Rand	780
	mit Cylinder	1030
Alkohollampe	Alkohol von 0,912	1170
	„ „ 0,822	1180.

Es ist auffallend, daſs so groſse Unterschiede im Alkoholgehalt durch die Verdampfung entsprechend gröſserer Wassermengen nicht gröſsere Unterschiede in den erzeugten Temperaturen bewirken.

H. Debray (1) bespricht anläſslich der Untersuchung einer neuen Oxydationsstufe des Bleis (2) einige *Dissociationserscheinungen bei festen Körpern.* Man könne nicht sagen, daſs jede direct gebildete Verbindung bei einer gegebenen Temperatur einer durch eine bestimmte Spannkraft eines gasförmigen Zersetzungsproducts begrenzten Zersetzung unterliege. Damit dieſs geschehe, müſsten die durch Wärme getrennten Bestandtheile des Körpers die Fähigkeit der Wiedervereinigung besitzen. In Wirklichkeit entsprechen die meisten direct erhaltenen Verbindungen dieser Bedingung. Aber in gewissen Fällen kann der Einfluſs der Wärme den Zustand des Körpers ändern und ihn ungeeignet machen, Verbindungen einzugehen, welche er nach seiner Darstellung unter anderen Umständen bilden kann. So hat die Zersetzbarkeit des Kalkcarbonats stets gewisse Grenzen, wenigstens für Temperaturen, bei welchen die Kohlensäure unzersetzbar ist, weil der reine Kalk, wie stark er auch erhitzt sein mag, stets die Fähigkeit bewahrt, sich mit Kohlensäure zu

(1) Compt. rend. 86, 517. — (2) Siehe diesen JB. unter anorganischer Chemie.

verbinden. Die Zersetzung des Magnesiahydrats wird begrenzt oder unbegrenzt sein, je nach den Temperaturverhältnissen, unter welchen man dieselbe bewirkt. Bei wenig hoher Temperatur bewahrt die aus der Verbindung abgeschiedene Magnesia die Eigenschaft, sich mit Wasser zu verbinden; das Magnesiahydrat ist sonach vergleichbar dem Calciumcarbonat. Aber bei einer hohen Temperatur verliert die Magnesia die Fähigkeit der Vereinigung mit Wasser, keine Wasserdampfspannung kann seiner Zersetzung eine Grenze stecken. Sonach ist bei hoher Temperatur das Magnesiahydrat vergleichbar dem Carbonat oder Sesquioxyd des Bleis, welch letzteres sich in Sauerstoff und Mennige zersetzt, die unfähig ist, sich wieder zu oxydiren, sich also unter dem Einfluſs der Wärme verhält wie das Bleicarbonat und jede andere indirecte Verbindung von abscheidbaren Bestandtheilen, die man unter keiner Bedingung der Temperatur und des Drucks wieder vereinigen kann. Bringt man solche Körper auf die Temperatur des Beginns der Spaltung, so zersetzen sie sich vollständig, wenn man dieselben genügend lange auf dieser Temperatur erhält. Die Schnelligkeit dieser Zersetzung nimmt mit der Temperatursteigerung zu und wird in keinem durch einen noch so groſsen Druck des entbundenen Gases begrenzt.

J. Guareschi (1) hat die Untersuchungen über die *anomale Dampfdichte* und die dabei in's Spiel kommende *Dissociation* in Rücksicht auf die Allgemeingültigkeit des Avogadro*schen Gesetzes* zusammengestellt.

Moitessier und R. Engel (2) haben versucht, die Streitfrage über die *Dissociation des Chloralhydrats* zu entscheiden durch die Untersuchung des Verhältnisses der Dampfspannung desselben beim Siedepunkt zu dem atmosphärischen Druck. Das Chloralhydrat wurde in den kürzeren Schenkel einer ge-

(1) Estratta dalla Seria 3. Tomo VIII. delle Memorie dell' Accademia delle Scienze dell' Instituto di Bologna, e letta nella Sessione 17 Maggio 1877; pag. 1—81. — (2) Compt. rend. 86, 971; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. 2, 637.

bogenen Röhre eingebracht, der geschlossen und mit Quecksilber so gefüllt war, dafs das Niveau des letzteren in dem offenen Schenkel unter der Spitze des geschlossenen Schenkels lag. Beim Erwärmen in einer Chlorcalciumlösung von der Temperatur des Siedepunkts des Chloralhydrats ergab sich eine Dampfspannung von etwa 814 mm, welche beträchtlich höher war als der Druck der Atmosphäre. Diese Thatsache läfst sich nur durch die Annahme erklären, dafs das Chloralhydrat dissociirt ist.

L. Troost (1) stellt die Beweiskraft der vorbesprochenen Untersuchung in Abrede. Er giebt für den Druckunterschied als Gründe an : den Siedeverzug von Flüssigkeiten unter dem Druck der Atmosphäre; die Gegenwart eines flüchtigeren Körpers, wie des Chlorals, welches in einer gewissen Menge neben Wasser in dem sogenannten Chloralhydrat enthalten sei (2); den Umstand, dafs nach Regnault (3) die Siedetemperatur bei Bestimmungen nach der dynamischen Methode höher ausfalle als nach der statischen.

Ad. Wurtz (4) hat eine weitere Versuchsreihe zur Bestätigung der *Dissociation des Chloralhydratdampfs* mitgetheilt. Durch die frühere Versuchsreihe hatte Derselbe (5) gezeigt, dafs das krystallisirte oxals. Kalium in einer Atmosphäre von Chloralhydrat sein Krystallwasser nicht verliert, vorausgesetzt dafs die Wasserdampfspannung in dieser Atmosphäre gleich oder höher sei als die Dissociationsspannung des Oxalats bei der Versuchstemperatur, sondern sich gerade so verhält wie in einem Gemenge von Luft mit Wasserdampf von gleicher Spannung, wie in dem als vollständig gespalten vorausgesetzten Dampf des Chloralhydrats. Aus diesem Verhalten wurde auf die vollständige Dissociation des Chloralhydratdampfs geschlossen. Dieser Schlufs wird nun bestätigt durch eine Reihe von in umgekehrter Richtung ausgeführten Versuchen, welche zeigen :

(1) Compt. rend. 86, 1021. — (2) Siehe Troost, JB. f. 1877, 148 und 149. — (3) Mémoires de l'Académie des Sciences t. 26, p. 341. — (4) Compt. rend. 86, 1170; Chem. Centr. 1878, 427. — (5) JB. f. 1877, 143.

1. dafs trockenes Kaliumoxalat wieder Wasser aufnimmt sowohl bei 100° als auch bei 79° in einer künstlichen feuchten Atmosphäre, deren Wasserdampfspannung merklich höher ist als die Dissociationsspannung des wasserhaltigen Salzes bei der Versuchstemperatur; 2. dafs das trockene Salz gleicherweise Wasser wieder aufnimmt in einer Atmosphäre von Chloralhydrat, dessen Wasserdampfspannung die nämliche ist wie in der künstlichen Atmosphäre, unter der Voraussetzung einer Spaltung des Chloralhydrats in wasserfreies Chloral und Wasser. Die Berechtigung dieser Annahme ergiebt sich eben aus dem in beiden Fällen gleichen Ergebnifs. Wurtz theilt die einzelnen Ergebnisse Seiner häufigen Beobachtungen während der in Hofmann'schen Röhren ausgeführten Versuche von vielstündiger Dauer mit, bei welchen die früher (1) schon erwähnten Vorsichtsmafsregeln angewandt wurden. Derselbe (2) hat auch die Dissociationsspannung des wasserhaltigen Kaliumoxalats bei 79° nach Anbringung aller Correcturen zu 37 mm gefunden durch 31 Stunden lang fortgesetzte Beobachtungen, während Troost 53 mm angiebt. Nach den Ergebnissen der angestellten Untersuchungen schliefst Wurtz auf eine vollständige Dissociation des Chloralhydratdampfs.

L. Troost (3) theilt mit, dafs Er nach neuen, mit Seinen (4) alten übereinstimmenden Untersuchungen Seine Schlufsfolgerungen aufrecht erhalten dürfe und auch die Dissociationsspannung des neutralen Kaliumoxalats bei 78° wiederholt zu 53 mm gefunden habe.

Alex. Naumann (5) hat die Dichte und Zersetzung des Dampfs der *Untersalpetersäure* unterhalb ihres Siedepunkts bei verschiedenem Druck untersucht, in der Absicht, den *Einflufs des Drucks auf die Dissociation* kennen zu lernen. Die Beobachtungen wurden 1871 bei Lufttemperaturen des Versuchszimmers unter theilweiser Mitbenutzung der damaligen Januar-

(1) JB. f. 1877, 144. — (2) JB. f. 1877, 142. — (3) Compt. rend. 86, 1396. — (4) JB. f. 1877, 142. — (5) Ber. 1878, 2045.

kälte angestellt. Das Vacuum war für einen Theil der Versuche durch eine kolbenförmige Erweiterung der Glasröhre auf 200 bis gegen 400 ccm vergrößsert. Die nachstehende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse. Der Zersetzungsgrad ist in Procenten berechnet nach der früher von Naumann (1) entwickelten Formel $p = \frac{100\,(d - D)}{D}$, worin d die der Formel N_2O_4 entsprechende theoretische Dampfschichte 3,18 und D die jeweilig beobachtete Dichte bezeichnet.

Gewicht g	Volum ccm	Temperatur	Druck mm	Dichte	Zersetzungsgrad Proc.
0,0977	152	— 6°	125,5	3,01	5,6
0,1218	192	— 5	123	2,98	6,7
0,0602	142,5	— 3	84	2,92	8,9
0,1074	140	— 1	153	2,87	10,8
0,1315	198	+ 1	138	2,84	11,9
0,0968	139	+ 2,5	145	2,84	11,9
0,1684	204,5	+ 4	172,5	2,85	11,6
0,0987	135,5	+ 10,5	163	2,73	16,5
0,1766	206	+ 11	190	2,76	15,2
0,1500	201,5	+ 14,5	175	2,63	20,9
0,1413	147	+ 16	228,5	2,65	20,0
0,2376	248,5	+ 16,5	224	2,57	23,7
0,1430	203	+ 16,8	172	2,55	24,7
0,1002	144,5	+ 17,5	172	2,52	26,2
0,2721	225,5	+ 18	279	2,71	17,3
0,2058	333	+ 18,5	186	2,45	29,8
0,2124	165	+ 20	301	2,70	17,8
0,1431	239,5	+ 20,8	153,5	2,46	29,3
0,1461	242	+ 21,5	161	2,38	33,7
0,1382	382,5	+ 22,5	101	2,28	39,0
0,1196	237	+ 22,5	136,5	2,35	35,3

Nach vorstehender Beobachtungsreihe tritt bei gleicher Temperatur mit abnehmendem Druck eine Zunahme der Zersetzung ein, wie bei gleichem Druck mit zunehmender Temperatur. Man mußs daher schließsen, daßs mit abnehmendem Druck auch

(1) JB. f. 1867, 84.

die Zersetzungstemperatur, die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, niedriger zu liegen kommt. Ferner bedingt bei den Versuchen bei 18° und 18,5° sowie bei 20° und 20,8°, also bei je nahezu gleichen Temperaturen, der Rückgang des Drucks bis zur Hälfte, um ungefähr 150 mm, eine Abnahme der Zersetzung etwa von 29,5 Proc. auf 17,5 Proc. Die nämliche Abnahme der Zersetzung erfordert bei gleichbleibendem Druck einer Atmosphäre gemäfs den Dichtebestimmungen von H. Deville und Troost eine Temperaturabnahme von etwa 40° auf 20° (1). Bei gleichem Druck nehmen die auf Temperaturerhöhungen um gleich viel Grade bezogenen Zersetzungszuwachse mit steigender Temperatur zu, wie die Quotienten der Zersetzungsunterschiede durch die Temperaturunterschiede erkennen lassen. Dieses Verhalten entspricht dem allgemeinen Gesetz des Dissociationsgangs (2), da in den vorliegenden Fällen die Zersetzungstemperatur, welche 50 Proc. zersetzter Verbindung zeigen würde, noch nicht erreicht ist. Mit der Annäherung an die Zersetzungstemperatur, an die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, vergröfsert sich der Einflufs einer gleichen Druckänderung im Vergleich zu demjenigen der Temperaturänderung, wie bei vergleichender Heranziehung der Bestimmungen von H. Deville und Troost (3) bei gleichem Zersetzungsgrad die Quotienten der Druckunterschiede durch die Temperaturunterschiede zu ersehen gestatten (4).

G. Salet (5) hat zur Bestimmung der Dichte des *Schwefelammoniumdampfs* auf ein Volum Schwefelwasserstoff zunächst ein Vol. Ammoniak und hierauf ein zweites Vol. des letzteren einwirken lassen und in keinem Falle eine Contraction beobachten können.

(1) Vgl. JB. f. 1868, 72. — (2) Naumann, JB. f. 1868, 72 unten. — (3) JB. f. 1868, 72. — (4) Eine vollständige Spaltung der Untersalpetersäure bei 27° und den sehr geringen Drucken von 35 mm und von 16 mm ist neuerdings beobachtet worden von Troost, dieser JB. S. 34 u. 52. — (5) Compt. rend. 86, 1080.

Tieftrunk (1) beruft sich zur Erklärung des Auftretens von Naphtalindampf im Leuchtgas auf die *Dissociation der Ammoniaksalze,* von welchen nach Alex. Naumann (2) das carbaminsaure Ammonium schon bei — 15° eine Dissociationsspannung von 2,6 mm besitze. Das in Folge der beim Abkühlen nur langsam vor sich gehenden und jedenfalls nicht vollständigen Vereinigung von Kohlensäure und Ammoniak sowie der Dissociation anderer Ammoniaksalze, wie des Cyanammoniums, im Leuchtgas vorhandene Ammoniak besitze aber in höherem Grade die Fähigkeit Naphtalin zu verdampfen, als die Luft oder das Wasserstoffgas.

Isambert (3) hat die *Dissociationsspannung des Chlorhydrats* ermittelt. Als Manometerflüssigkeit wurde Quecksilber benutzt, auf welches etwas Schwefelsäure gebracht war, wonach das Quecksilber nicht merklich angegriffen wurde.

Temperatur	Spannung	Temperatur	Spannung
0°	280 mm	8,8°	772 mm
3,3	375	9,1	776
3,6	400	9,5	793
5	481	10,1	882
5,7	530	11	950
5,9	545	11,5	1015
6,6	571	11,7	1032
7,2	595	12,9	1245
7,6	644	14,5	1400.
8	671		

H. Sainte-Claire Deville und H. Debray (4) haben die *Dissociation der Oxyde der Platingruppe* untersucht. Das Platin unterscheidet sich von allen es in seinem Mineral begleitenden Metallen dadurch, dafs es sich unter keinen Umständen direct mit Sauerstoff vereinigt. Osmium und Ruthenium verbinden sich direct mit Sauerstoff; das Oxydationsproduct ist

(1) J. für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1877. — (2) JB. f. 1871, 116. — (3) Compt. rend. 86, 481. — (4) Compt. rend. 87, 441; Chem. Centr. 1878, 682; Phil. Mag. [5] 6, 394.

flüchtig und bildet sich bei den höchsten Temperaturen. Rhodium, Palladium und Iridium verbinden sich beim Erhitzen auf nicht allzu hohe Temperatur mit Sauerstoff, aber ihre Oxyde zersetzen sich bei hinreichender Hitze und gestatten dadurch die Erforschung ihrer *Dissociationsspannungen* bei verschiedenen Temperaturen. In dieser Hinsicht lieferte zunächst das *Iridiumoxyd* folgende Ergebnisse :

Temperatur	Dissociationsspannungen
822,8°	5 mm
1003,8	203,8
1112,0	710,7
1139,0	745,0.

Nimmt man bei einer bestimmten Temperatur und Spannung Sauerstoff weg mittelst der Geifsler'schen Pumpe, so stellt sich die anfängliche Spannung wieder her, so lange noch unzersetztes Iridiumoxyd übrig ist. Steigt die Temperatur über 1139° hinaus, so übertrifft die Spannung in Folge der Dissociation bald diejenige der Atmosphäre und der Sauerstoff entwickelt sich rasch durch das Quecksilber hindurch. Nach Beendigung jeder Entwicklung und Erkaltung der Porcellanröhre findet man in dem Näpfchen, welches das Oxyd enthielt, metallisches Iridium, reducirt durch die alleinige Wirkung der Wärme. Da die Spannung des Sauerstoffs in der Luft ungefähr 152 mm beträgt, so folgt aus obigen Zahlen, dafs bei einer noch unterhalb 1003° liegenden Temperatur und bei jeder höheren das Iridiumoxyd sich in freier Luft zersetzt, also das Iridium durchaus unoxydirbar ist. Nach dem Zerbrechen der Porcellanröhre, in welcher das Oxyd erhitzt wurde, findet man die kälter gebliebenen Enden mit einer dünnen Schicht von blauem Iridiumoxyd überzogen, was eine geringe Flüchtigkeit dieses Oxyds erweist bei den verhältnifsmäfsig niedrigen Temperaturen, bei welchen es bestehen kann.

Nach Isambert (1) giebt *Baryumcarbonat* Kohlensäure ab in der Hitze eines mit Holzkohle gespeisten Glühofens beim

(1) Compt. rend. 86, 332.

Ueberleiten eines trockenen indifferenten Gases. Dabei ist als ein Minimalwerth der Kohlensäurespannung 22 mm Quecksilberhöhe zu betrachten.

Ph. de Clermont und J. Frommel (1) haben die *Dissociation von Metallsulfiden* untersucht. Die Sulfide bilden bei Berührung mit Wasser zunächst Hydrate, welche sich dann unter Abgabe von Schwefelwasserstoff dissociiren, ohne dafs das Wasser, in welchem sie suspendirt sind, chemisch mitwirkt. Das *Sulfür* des *Arsens* dissociirt sich schon bei 22°, dasjenige des *Eisens* bei 56°, dasjenige des *Silbers* bei 89° und dasjenige des *Antimons* bei 95°. Die Dissociation des *Arsensulfürs* beim Sieden mit Wasser bietet gewisse Eigenthümlichkeiten. Die anfangs reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff vermindert sich allmählich durch die Bildung eines Oxysulfürs von geringerer Dissociationsspannung, welches sich zwar langsamer zersetzt, aber doch vollständig bis zur Entfernung von allem Sulfür. Die beiden Varietäten der arsenigen Säure wirken nicht in gleicher Weise auf Arsensulfür. Dieses zersetzt sich schneller nach dem Zusatz von krystallisirter arseniger Säure, als wenn man von der Dissociation des Arsensulfürs selbst stammende arsenige Säure zufügt, welche glasige Säure ist. Das durch Schmelzen erhaltene künstliche Arsentrisulfür zersetzt sich bei Gegenwart von Wasser nur schwach, das natürliche hat eine gröfsere Dissociationsspannung. Der natürliche krystallisirte Realgar gab anfangs eine gewisse Menge Schwefelwasserstoff, dessen Entwicklung aber bald ganz aufhörte und daher wohl einer geringen Beimengung von Auripigment zuzuschreiben ist, während das Disulfid sich nicht zu zersetzen scheint. Arsenpentasulfid konnte in keinem Falle völlig rein dargestellt werden, weder durch Fällung der Arsensäure noch durch solche der Arseniosulfide, und als Dissociationsproducte wurden immer nur arsenige Säure nnd Schwefel und keine Arsensäure erhalten, welche letztere beim Bestehen von Arsen-

(1) Compt. rend. **87**, 330; Bull. soc. chim. [2] **30**, 145.

pentasulfid zu erwarten gewesen wäre gemäfs der Gleichung $As_2S_5 + 5 H_2O = As_2O_5 + 5 H_2S$.

G. Wiedemann (1) hat von neuem die *Dissociation der gelösten Eisenoxydsalze* erforscht, Sich stützend auf das verschiedene magnetische Verhalten des mit Säuren verbundenen und des colloïd gelösten Eisenoxyds (2). Das Verhältnifs des Magnetismus des gebundenen und des colloïden Eisenoxyds wurde im Mittel verschiedenartiger Versuche jetzt (3) zu 1 : 0,16 gefunden. — Was den *Einflufs der Verdünnung* auf die Dissociation der Eisenoxydlösungen anlangt, so blieb innerhalb gröfserer Concentrationen der Atommagnetismus des Eisens im *Eisenchlorid* nahezu constant; nur geringe Mengen des letzteren sind dissociirt. Bei gröfseren Verdünnungen steigt dagegen die dissociirte Menge des Eisenchlorids ziemlich schnell, so dafs bei mittleren Temperaturen von etwa 20° in einer Lösung, die etwa in 100 ccm nur 1 g Eisen enthält, bereits ungefähr 10 Proc. des Eisenoxyds im colloïden Zustande in der Lösung vorhanden sind. Dagegen wird das Eisenchlorid bei seiner Lösung in Alkohol selbst bei ziemlich bedeutender Verdünnung nicht merklich dissociirt. Eine Lösung von gleichen Aequivalentmengen *Eisenoxyd* und *Salpetersäure*anhydrid (Fe_2O_3 und $3 N_2O_5$) ist, wie ihr relativ geringer Magnetismus zeigt, schon bei ziemlicher Concentration dissociirt, und diese Dissociation nimmt mit steigender Verdünnung zu, wenn auch weniger als beim Eisenchlorid. Eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd ($Fe_2O_3 + 3 SO_3$), erhalten durch Zusatz einer berechneten Menge Schwefelsäure zu einer basischen Lösung von *schwefelsaurem Eisenoxyd* von bekanntem Gehalt ist noch mehr dissociirt und enthält relativ mehr colloïd gelöstes Eisenoxyd, als die neutrale Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd. Dementsprechend ändert sich die Dissociation des Salzes mit der Verdünnung der Lösung ebenfalls noch weniger als die

(1) Ann. Phys. [2] 5, 45 bis 83. — (2) Vgl. JB. f. 1874, 100. — (3) Vgl. JB. f. 1874, 101.

des letzteren. Bei der Verdünnung von einem Gehalte von 0,57 bis 0,07 g Eisen in 10 ccm der Lösung, also bis auf das achtfache, bleibt die dissociirte Menge Eisenoxyd etwa 25 Proc. und die mit Schwefelsäure verbundene etwa 75 Proc. der Gesammtmenge des Eisenoxyds. Bei sehr stark concentrirten Lösungen sank indeſs die dissociirte Menge Eisenoxyd bis auf etwa 11 Proc. Ganz ähnliche Resultate ergeben Lösungen von *Ammoniumeisenalaun*. Das in dem Alaun enthaltene Alkalisalz hat keinen wesentlichen Einfluſs, so daſs wahrscheinlich der Eisenalaun in seiner Lösung völlig in schwefelsaures Alkali und in schwefelsaures Eisenoxyd zerlegt ist (1), welches letztere Salz sich dann für sich theilweise dissociirt. — Bezüglich des *Einflusses der Temperatur* auf die Dissociation der Eisenoxydsalze fand Wiedemann, daſs eine concentrirte *Eisenchlorid*lösung beim Erwärmen bis zu etwa 60° nicht merklich dissociirt wird. Dagegen steigt in einer Lösung von *salpetersaurem Eisenoxyd* die Menge des dissociirten Eisenoxyds ziemlich proportional der Temperaturerhöhung, in einer solchen von *schwefelsaurem Eisenoxyd* aber langsamer. — Die Bindung des Eisenoxyds durch *verschiedene Mengen Säure* ist für verschiedene Säuren sehr verschieden. In einer mit mehr oder weniger *Chlorwasserstoffsäure* versetzten und nicht zu verdünnten Lösung von colloïdem Eisenoxyd ist stets die ganze Menge der Säure mit einer äquivalenten Menge Eisenoxyd verbunden, soweit letzteres in genügender Menge vorhanden ist. Bei Salpetersäure oder Schwefelsäure haltenden Lösungen von viel Eisenoxyd wächst die Menge des gebildeten Salzes bei Zusatz von immer mehr Säure; aber selbst bei Gegenwart sehr bedeutender Säuremengen bestehen stets noch groſse Mengen von Eisenoxyd frei in der Lösung neben freier Säure fort. Bei gleichen Aequivalentmengen von Salpetersäure und Eisenoxyd sind etwa 80 Proc. beider verbunden;

(1) Favre und Valson, JB. f. 1872, 88, sind schon früher durch Bestimmungen von Lösungswärmen zu dem Ergebniſs gelangt, daſs die Alaune nicht aus ihren constituirenden Bestandtheilen innerhalb einer wässerigen Lösung entstehen.

bei $1^1/_2$ Aeq. Säure auf 1 Aeq. Oxyd bleiben immer noch 11 Proc. des letzteren frei. Bei 8 Aeq. *Weinsäure* sind noch 26,6 Proc. des Aequivalents Eisenoxyd dissociirt. Bei steigendem Zusatz von Schwefelsäure zu einer basischen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd wächst, abweichend von dem Verhalten der Salpetersäure, die Menge des gebildeten schwefelsauren Eisenoxyds erst etwas schneller als dem Zuwachs an Schwefelsäure entspricht, bis bei Anwendung gleicher Aeq. der Säure und des Oxyds 75 Proc. gebunden sind; dann steigt die Menge des gebildeten Salzes bei weiterem Zusatz von Säure immer langsamer; das gebundene Eisenoxyd beträgt bei $1^1/_2$ Aeq. Säure etwa 86, bei 2 Aeq. Säure etwa 96 Proc. des 1 Aeq. Oxyd. — Auch der Austausch von Eisenoxydsalzen und *anderen Salzen* liefs sich aus der Veränderung des der Gewichtseinheit Eisen in der Lösung zukommenden Magnetismus ableiten. Das Eisenchlorid verhielt sich gegen die seiner Lösung zugefügten Salze sehr verschieden. Die *salpetersauren Salze* des Kaliums, Natriums, Ammoniums tauschen merkwürdigerweise mit dem Eisenchlorid kaum ihre Bestandtheile aus, selbst bei bedeutenden Mengen der ersteren. Die dissociirten Mengen des Eisenchlorids sind fast die gleichen, wie bei Verdünnung seiner Lösung mit Wasser allein. Auch bei Zusatz von *chlorsaurem Natron* ist der Austausch nicht bedeutend. Eine viel bedeutendere Umsetzung findet durch Beifügung von *schwefelsauren Salzen* zur Eisenchloridlösung statt. Am stärksten ist der Austausch mit schwefelsaurem Mangan, schwächer der Reihe nach mit schwefelsaurem Kupfer; schwefelsaurem Ammon; schwefelsaurem Natron; mit schwefelsaurem Zink und schwefelsaurer Magnesia; endlich mit schwefelsaurem Nickel und Kobalt. In hohem Grade erfolgt die Umsetzung der Bestandtheile zwischen *essigsauren* Salzen und Eisenchlorid. In einer Lösung von 1 Aeq. essigsaurem Kali oder Natron und 1 Aeq. Eisenchlorid ist ebensoviel Eisenoxyd, nämlich 82 Proc., colloïd gelöst wie in einer reinen Lösung von essigsaurem Eisenoxyd von gleichem Eisengehalt. Beim Erwärmen dieser Lösung dissociirt sich das gebildete essigsaure Eisenoxyd noch weiter und alles Eisenoxyd fällt aus der

Lösung nieder. Hierauf beruht ja die bei Analysen so häufig vorgenommene Abscheidung des Eisenoxyds aus Lösungen durch Zusatz von essigsaurem Natron und Erhitzen. — Weder bei den Oxyden des Chroms, noch bei denen des Nickels, Kobalts, Kupfers, Mangans konnte bisher eine ähnliche lösliche Modification mit schwächerem Magnetismus wie beim Eisenoxyd nachgewiesen werden. Somit sind die magnetischen Untersuchungen vorläufig auf die Eisenoxydsalze beschränkt.

Elektrisch-chemische Untersuchungen.

H. Fritsch (1) theilt Versuche über die *Erregung der Elektricität durch Druck und Reibung* mit. Kalkspath wird durch Druck nur auf denjenigen Flächen elektrisch, wo er mit fremden Körpern sich berührt. Zink-, Kupfer-, Messingplatten, mit dem Violinbogen in Transversalschwingungen versetzt, wurden negativ; wenn sie nicht tönten, positiv. Kupferplatten mit weifser Seide gepeitscht wurden positiv bei senkrechtem Schlag, negativ bei streifendem. Leichte Reibung des Randes machte negativ, starke positiv. Eine Hartgummiplatte wurde durch langsamen Strich mit einem festgefalteten Leinentuch negativ, durch einen schnellen positiv. Weifse Seide macht den Hauptblätterdurchgang von Gyps positiv, den secundären negativ. Für die vielen Verschiedenheiten, die sich auch sonst noch ergaben, liefsen sich keine Regeln auffinden.

E. Dorn (2) bringt neue Beobachtungen über *die beim Durchströmen des Wassers durch Röhren erzeugten elektrischen Ströme*, aus denen hervorgeht, dafs Ströme auch in weiten Röhren entstehen, dafs sie von der Beschaffenheit der Röhrenwände abhängig und dem Druck proportional sind. E. Edlund (3)

(1) Ann. Phys. [2] 5, 143. — (2) Ann. Phys. [2] 5, 20. — (3) Ann. Phys. [2] 2, 489.

und H. Haga (1) besprechen die Abweichung Ihrer bezüglichen Resultate (2).

F. Braun (3) hat eine wichtige Arbeit über die *Elektricitätsentwicklung als Aequivalent chemischer Processe* veröffentlicht. Nachdem Er den Satz bewiesen, daſs Wärme niemals ihrer ganzen Menge nach in elektrische Strömung umgesetzt werden kann, sondern höchstens bis zu demselben Betrage, bis zu welchem sie auch in mechanische Arbeit überführbar ist, betrachtet Er den Vorgang der Bildung eines Salzes aus Säure und Basis in einer unpolarisirbaren Combination als umkehrbaren Kreisproceſs, wobei die aus Wärme erzeugte Arbeitsmenge eine Function der höchsten bei der Elektrolyse vorkommenden Temperatur ist. Es ergiebt sich daraus, daſs z. B. im Daniell'schen Element die elektromotorische Kraft nicht gleich der Differenz der Wärmetönungen bei der Verbindung von (Zn, SO_4) und von (Cu, SO_4) ist, sondern daſs wenn man die Wärmetönungen mit W bezeichnet, die elektromotorische Kraft :

$$E = W(Zn, SO_4)\, f(t) - W(Cu, SO_4)\, \varphi(t)$$

ist, worin $f(t)$ und $\varphi(t)$ zwei den betreffenden Verbindungen eigenthümliche Functionen der Temperatur sind. — Für die elektromotorische Kraft inconstanter Ketten leitet Braun den vorläufig nur als annähernd richtig hingestellten Satz ab : Bildet man die Summe der potenziellen Energieen des einen Metalls zu den beiden Ionen des Elektrolyts, desgleichen die entsprechende Summe für das andere Metall, so ist die Differenz dieser Summen gleich der elektromotorischen Kraft der offenen einfachen Kette.

W. E. Ayrton und J. Perry (4) haben durch sehr sorgfältige Versuche von Neuem nachgewiesen, daſs die elektromotorische Kraft einer Kette die algebraische Summe aller Spannungsdifferenzen der sich berührenden Körper ist. Folgende fünf Combinationen zeigen, mit welchem Grade der Genauigkeit dieſs stattfindet. Es wurden untersucht : I. Eine Daniell'sche

(1) Ann. Phys. [2] **5**, 287. — (2) JB. f. 1877, 154. — (3) Ann. Phys. [2] **5**, 182. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 196.

Kette mit reiner gesättigter Kupfersulfatlösung als erster (F_1) und nahezu reiner gesättigter Zinksulfatlösung als zweiter Flüssigkeit (F_2). II. Daniell mit destillirtem Wasser (F_2) und reiner gesättigter Kupfersulfatlösung (F_1). III. Daniell mit sehr verdünnter Zinksulfatlösung und etwas unreiner gesättigter Kupfersulfatlösung (F_1). S ist die Summe der Spannungsdifferenzen und E die direct bestimmte elektromotorische Kraft :

Element	(CuF_1)	+ (F_1F_2)	+ (F_2Zn)	+ (ZnCu)	=	S	E
I.	0,028	— 0,033	+ 0,358	+ 0,750	=	1,103	1,068 bis 1,081
II.	0,028	+ 0,071	+ 0,126	+ 0,750	=	0,975	0,995
III.	0	+ 0,063	+ 0,177	+ 0,750	=	0,990	1,010.

Die einfache Combination Kupfer, nahezu reine gesättigte Zinksulfatlösung und Zink gab :

$$-0{,}113 + 0{,}358 + 0{,}750 = 0{,}995 \qquad E = 1{,}000.$$

Dieselbe mit destillirtem Wasser als Flüssigkeit :

$$0{,}074 + 0{,}126 + 0{,}750 = 0{,}950 \qquad E = 0{,}882 \text{ bis } 0{,}942.$$

Zwischen den beiden vorgenannten Autoren (1) und R. B. Clifton (2) hat eine Prioritätserörterung wegen der von dem Ersteren früher veröffentlichten Resultate (3) stattgefunden. Dieselbe bietet sachlich nichts Neues.

F. Streintz (4) hat die *elektromotorische Kraft von Metallen in den wässerigen Lösungen ihrer Sulfate, Nitrate und Chloride* durch elektrometrische Messung bestimmt. Zunächst wurden immer je zwei Metalle jedes in seiner *Sulfat*lösung combinirt, indem die Lösungen durch schwach angesäuertes Wasser in Verbindung gesetzt wurden. Abhängigkeit von der Concentration der Lösung war nur bei starker Verdünnung zu bemerken, deren Anwendung vermieden wurde. Indem die elektromotorische Kraft von Zink in Zinkvitriol gegen Kupfer in Kupfervitriol $Zn_nCu = 100$ gesetzt wurde, entstanden die Zahlen der ersten Columne der Tabelle; die Kraft derselben Metalle in den *Nitrat*lösungen = 100 gesetzt giebt die zweite

(1) Phil. Mag. [5] 5, 219. — (2) Phil. Mag. [5] 5, 367. — (3) JB. f. 1877, 149. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 410.

Columne und die in den *Chlorid*lösungen = 100 gesetzt die dritte Columne. Beide letztere Columnen bezeichnen die Spannung sofort nach Zusammenstellung der Combination; nach längerem Eintauchen traten hier meist kleine Aenderungen ein. Die elektromotorische Kraft von Zink und Kupfer in den Sulfaten zeigte zu der in den Nitraten, zu der in den Chloriden und zum gewöhnlichen Daniell das Verhältnifs 100 : 99,3 : 90,7 : 101.

	Sulfate	Nitrate	Chloride
Mg Zn	67,0	58,1	80,0
Mg Cu	167,5	159,1	180,4
Zn Al		38,9	16,5
Al Cu		60,7	84,5
Zn Cd	32,6	17,5	20,2
Cd Cu	67,6	81,8	79,6
Zn Fe		41,7	45,9
Fe Cu		57,3	58,5
Zn Sn	44,3	25,6	52,0
Sn Cu	55,6	74,8	48,7
Zn Bi	83,5	74,8	61,9
Bi Cu	16,5	25,7	37,0
Zn Co	70,2	67,6	73,1
Co Cu	29,4	34,0	27,4
Zn Sb			80,9
Sb Cu			19,2
Zn Ni		82,6	108,9
Cu Ni		17,4	9,0
Zn Hg	132,8		113,2
Cu Hg	33,0		13,4
Zn Pt			157,7
Cu Pt			57,4
Zn Au			195,0
Cu Au			94,4
Zn Pb		40,0	
Pb Cu		60,8	
Zn Ag	132,6	142,0	
Cu Ag	33,6	42,1	
Zn Cu	100,0	100,0	100,0

W. E. Ayrton und J. Perry (1) haben aus Magnesium, Quecksilber und Platin ein *Element* zusammengesetzt, das keinen Elektrolyt enthält und doch eine elektromotorische Kraft von fast 1½ Daniell besitzt. Die Autoren halten die chemische Arbeit bei der Bildung des festen Magnesiumamalgams auf der Contactfläche für das Aequivalent der Stromerregung.

Dieselben (2) haben auch die *elektromotorische Kraft* von Kupfer und Zink mit schlechten Leitern als Erregern untersucht. Paraffin giebt bei einigen Graden über dem Schmelzpunkt eine Spannung, die gleich der Differenz zwischen Zink und Kupfer (=0,75 Volts) ist. Guttapercha gab bei steigender Temperatur bis zu 0,789 Volts. Ebonit gab keine Ladung, so lange es nicht durch die Hitze zersetzt wurde. Kautschuk bei 190° gab 0,17, bei 100° 0,36; Schellack bei höheren Temperaturen als 28° constant 1,12 Volts.

E. Riecke (3) hat die *elektromotorische Kraft des* Grove*schen Elementes* ausgedrückt in den Einheiten von Siemens und Weber = 19,80 gefunden.

O. J. Lodge (4) beschreibt eine *Form des* Daniell'*schen Elements*, die sich besonders zur Normaleinheit für elektromotorische Kraft eignet.

H. C. Russel (5) hat das gewöhnliche *Element mit sauren chroms. Kalium* dadurch constanter gemacht, daſs Er die Lösung langsam (1 Tropfen in der Secunde) von oben zuträufeln läſst, während der Ueberschuſs durch ein auf den Grund reichendes Rohr abträufelt.

A. Gaiffe (6) hat dem *Braunsteinelement* eine etwas andere Einrichtung gegeben. Der Kohlencylinder ist von Löchern durchbohrt, die mit Braunsteinkörnern gefüllt werden. Die erregende Flüssigkeit ist eine neutrale Lösung von 20 Proc. bleifreiem Zinkchlorür.

(1) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 219. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 222. — (3) Ann. Phys. [2] **3**, 36. — (4) Phil. Mag. [5] **5**, 1; Dingl. pol. J. **228**, 378. — (5) Phil. Mag. [5] **5**, 201. — (6) Compt. rend. **86**, 728.

Auch Leclanché (1) hat die letzte Einrichtung (2) Seines *Elementes* weiter vervollkommnet, indem Er namentlich das Volumen des depolarisirenden Gemenges verminderte.

Ducretet (3) hat die *Chromsäurekette* vervollkommnet. Die erregende Flüssigkeit besteht aus 2 l Wasser mit 200 g $K_2Cr_2O_7$, 15 bis 20 g H_2SO_4 und 5 g schwefels. Quecksilberoxyd, um das Zink amalgamirt zu erhalten. Durch jedes Glas wird ein Luftstrom zur Depolarisation geleitet.

W. Ladd (4) beschreibt die *Batterie des* Dr. Byrne. Es ist eine Chromsäurebatterie, worin die Kohlenplatten durch mit Blei überzogene Kupferplatten ersetzt sind, deren dem Zink zugekehrte Seiten mit dünnen Platinblechen belegt und deren Rückseiten lackirt sind. Luft wird zwischen den Platten durch die Flüssigkeit getrieben. Auch wird als Flüssigkeit ($^1/_{10}$) verdünnte Schwefelsäure angewandt.

Muirhead und Latimer Clark (5) empfehlen als *Normalelemente,* der Erstere das Warren de la Rue'sche Chlorsilberelement (6), dessen elektromotorische Kraft = 1,065 Volts ist, der Letztere ein Element mit Quecksilber und Zink, dessen Erreger eine auf das Quecksilber gegossene flüssige Paste von schwefels. Quecksilberoxydul, mit concentrirter Zinkvitriollösung gekocht, ist. Die elektromotorische Kraft ist 1,456 Volts.

L. Ponci (7) bildet ein *Element mit Eisenlösungen.* Kohle in Eisenchloridlösung von 35° Beaumé und Eisenblech in Eisenchlorürlösung von 35° Beaumé sind durch eine Thonzelle geschieden. Die elektromotorische Kraft ist etwa 0,9 Daniell.

Pulvermacher (8) beschreibt ein *Element mit einer Flüssigkeit,* das durch die atmosphärische Luft depolarisirt wird. Die Erregungsflüssigkeit (verdünnte Schwefelsäure, kaustische Kalilösung oder Salmiaklösung) befindet sich in einem porösen

(1) Compt. rend. **87**, 329. — (2) JB. f. 1876, 112. — (3) Ann. Phys. Beibl. **2**, 611 aus Mondes **46**, 307. — (4) Nature **18**, 506; Ann. Phys. Beibl. **2**, 611. — (5) Ann. Phys. Beibl. **2**, 565 aus J. of the Soc. of Telegr. Engineers **7**, 53. — (6) JB. f. 1875, 95. — (7) Ann. Phys. Beibl. **2**, 42 aus L'elettricista **1**, 334. — (8) Compt. rend. **87**, 22.

Cylinder. Ein Zinkstab taucht hinein und bildet das positive Metall. Das negative wird durch einen langen, spiralförmig um den Cylinder gewundenen Silber- oder Platindraht (je nach der Flüssigkeit) gebildet, der an sehr vielen Stellen mit der die Poren durchdringenden Flüssigkeit in Berührung kommt. Die äußere Luft wirkt an diesen Stellen beständig oxydirend und bewirkt so die Depolarisirung.

J. J. Heſs (1) empfiehlt eine neue Batterieform mit bequemer Tauchevorrichtung.

J. Regnauld (2) hat *eine Säule aus festem und flüssigem Gallium* gebildet, deren erregende Flüssigkeit neutrale Galliumsulfatlösung ist. Das feste Gallium wird positiv, das flüssige negativ elektrisch.

W. Beetz (3) hat die elektromotorische Kraft und den inneren Widerstand der Noë'schen und der Clamond-Koch-schen *Thermosäulen* (4) unter verschiedenen Umständen bestimmt.

V. Riatti und G. Montanari (5) haben einige Beobachtungen über *Elektrosmose* und ein neues elektrosmotisches Element mitgetheilt. Erstere zeigt sich darin, daſs wenn man ein Drahtbündel und ein Blech von gleichem Metall in eine erregende Flüssigkeit senkt, ein Strom entsteht, der dem capillaren Ansteigen derselben in dem Drahtbündel zugeschrieben werden muſs.

G. Gore (6) hat die *thermoëlektrischen Eigenschaften von Flüssigkeiten* in Berührung mit erhitzten Metallplatten (Platin, Gold, Palladium) untersucht. In Uebereinstimmung mit einer früheren Arbeit (7) fand Er hier mit sehr vervollkommneter Methode, daſs von der Regel, daſs saure Flüssigkeiten thermoëlektropositiv, basische negativ werden, einige Ausnahmen bestehen. Dazu gehören Lösungen von seleniger Säure, schwefels. Nickel, salpeters. Silber, Chromalaun, schwefels. Mangan. Nach längerer

(1) Dingl. pol. J. **230**, 326. — (2) Compt. rend. **86**, 1457. — (3) Ann. Phys. [2] **3**, 4. — (4) JB. f. 1872, 124 u. f. 1874, 125. — (5) Ann. Phys Beibl. **2**, 43 aus L'elettricista **1**, 248. — (6) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 513; im Ausz. daselbst S. 272; Ann. Phys. Beibl. **3**, 430, 617. — (7) JB. f. 1871, 131.

Dauer der Erwärmung steigt oft die Stromstärke, z. B. bei Palladium in saurer chroms. Kalilösung, Platin in Kalilauge, Gold und Palladium in kohlens. Kali, und bei allen drei Metallen in kohlens. Natron. Bei Bromnickel wächst die Stromstärke gleichförmig mit der Erwärmung bis $65^1/_2{}^0$ und nimmt dann bis zur letzten untersuchten Temperatur von 93° gleichförmig ab. Bei Chromalaun hat die Stromstärke bei 71° ein Maximum und sinkt bei 92° etwas unter Null, um dann wieder zu steigen. Bei schwefels. Nickel ist der Strom fast unmerklich bis zu 43° und wächst dann proportional der Temperatur; ähnlich verhält sich salpeters. Nickel. Die Natur der Metalle ist, da jede chemische Wirkung ausgeschlossen ist, fast ohne Einfluſs auf die Stromrichtung, beeinfluſst aber die Stromstärke. Gore schlieſst aus Seinen Versuchen, daſs die Ströme weder durch chemische Wirkungen, noch durch Dissociation der Flüssigkeiten, noch durch in den Metallen occludirte Gase, sondern allein durch die Wärme erzeugt werden, wovon ein Theil zur Stromerzeugung verbraucht wird; daſs sie also ächte thermoëlektrische Ströme sind und daſs die Ausnahmen von einer Aenderung der Molekularstructur der Flüssigkeiten durch die Wärme herrühren. Es ist Ihm auch gelungen nachzuweisen, daſs beim Eintauchen von Platinstreifen in verschiedene Flüssigkeiten kleine Temperaturänderungen eintreten, also das inverse Phänomen der Thermoëlektricität.

Knott, Gordon, Mac Gregor und C. Michie Sunth (1) haben die *thermoëlektrischen Eigenschaften des Kobalts* untersucht. Ein Thermoëlement aus einer elektrolytisch dargestellten Kobaltplatte und Palladium zeigte bei etwa 260° einen neutralen Punkt. Die Curve der thermoëlektromotorischen Kräfte ist bei niederen Temperaturen parabolisch, nähert sich aber bei höheren einer geraden Linie.

A. Naccari und M. Bellati (2) haben den Einfluſs der Temperatur und Zusammensetzung auf die *thermoelektrischen Eigenschaften einiger Legirungen* erforscht.

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 277 aus Edinb. Soc. Proc. **9**, 421. — (2) Ann. Phys. Beibl. **9**, 102 aus L'elettricista **1**, 329, 362.

G. W. von Tunzelmann (1) hat *Thermoströme in Drähten durch Dehnung* erzeugt.

Nach W. Thomson (2) ist die *Pyroëlektricität* von Krystallen am besten durch die Annahme einer inneren diëlektrischen Spannung der Moleküle zu erklären, deren Grad von der Temperatur abhängt. Durch diesen elektrischen Zustand wird auf der Grenzfläche gegen den umgebenden Körper eine elektrische Vertheilung inducirt, der Art, daſs die Gesammtwirkung auf jeden äuſseren Punkt gleich Null ist. Wird der Krystall aber quer gegen die elektrische Achsenrichtung zerbrochen, so zeigen die beiden Hälften entgegengesetzte Elektricität, die nicht nur von den Bruchflächen, sondern von der Aenderung der elektrischen Vertheilung auf der Oberfläche herrührt und langsam verschwindet, indem sich auf jedem Bruchstück, je nach der Leitungsfähigkeit schneller oder langsamer, ein Zustand mit der Wirkung Null nach auſsen herstellt. Auch bei Temperaturänderungen ändert sich die innere Vertheilung und da die äuſsere nur langsam folgt, so zeigt sich anfänglich der Körper elektrisch. Ein solcher Krystall muſs also, wenn er unter dem Einfluſs äuſserer elektrischer Kräfte bewegt wird, Temperaturänderungen erfahren, die unabhängig von der elektrischen Vertheilung auf seiner Oberfläche sind.

H. Herwig (3) hat nachgewiesen, daſs eine *Wärmeentwicklung durch Drehen der elektrischen Moleküle* stattfindet, wenn eine Flüssigkeitsschicht zwischen Platinblechen bis zu einer Potentialdifferenz elektrisirt wird, die zur Zersetzung nicht ausreicht, die Moleküle des Elektrolyts (Wasser) aber richtet. In einer weiteren Abhandlung leitet Derselbe (4) aus der zur vollen Ladung einer condensatorischen Platinwasserzelle erforderlichen Elektricitätsmenge die *Distanz der Mittelpunkte* je zweier Moleküle im flüssigen Wasser zu höchstens 0,186 Milliontel Millimeter ab.

(1) Chem. News **37**, 118; Ann. Phys. Beibl. **3**, 278. — (2) Phil. Mag. [5] **5**, 26. — (3) Ann. Phys. [2] **4**, 187. — (4) Ann. Phys. [2] **4**, 465.

W. Beetz (1) hat über die *Elektricitätserregung beim Contact fester und gasförmiger Körper* neue Untersuchungen (2) angestellt, die sich vorzugsweise auf Palladium- und Kohlenelektroden beziehen. Palladiumplatten sind sehr schwer wasserstofffrei zu erhalten. Entwickelt man längere Zeit Sauerstoff an einer solchen, so wird sie frei von Wasserstoff, überzieht sich aber mit einer braunen Oxydschicht. Zn | Pt bezeichne die elektromotorische Kraft der beiden Metalle in verdünnter Schwefelsäure, Zn | Pt, H dieselbe, wenn das Platin mit Wasserstoff bekleidet ist; dann ist in Daniell's *(D)* ausgedrückt :

Zn | Pt = 1,61 *D* Zn | Pt, H = 0,80 *D*

Zn | Pd = 1,90 bis 2,03 *D* schwankend, wenn das oxydirte Palladiumblech nur mechanisch abgerieben, dagegen Zn | Pd = 1,28 *D*, wenn es mit verdünnter Salzsäure gereinigt war. Mit von aufsen zugeführtem Sauerstoff umgebene Palladiumplatten unterscheiden sich in ihrem Verhalten nicht von reinen. Wird der verdünnten Säure, die das eine Blech umgiebt, dagegen längere Zeit Wasserstoff zugeführt, so ist Zn | Pd, H = 0,69 *D*. Es wäre also Pd, H | Pd = 0,59 *D*, während Beetz früher Pt, H | Pt = 0,81 *D* gefunden hatte. Die elektromotorische Kraft von Zn | Pd, H war eben so grofs, wenn der Wasserstoff an der Platte elektrolytisch entwickelt war. Als positive Elektrode angewandt bräunte sich das Palladium rasch und wurde stark negativ, sodafs sich Zn | Pd_O = 2,12 *D* und die Gesammtpolarisation Pd_H | Pd_O = 1,80 *D* ergab. Weitere Versuche wurden mit den Gasen Chlor, Kohlenoxyd, Aethylen und Schwefelwasserstoff angestellt, womit die die Platte umgebende Flüssigkeit gesättigt wurde. Es ergab sich :

Zn | Pd, Cl = 2,04 *D*	Pd | Pd, Cl = 0,76 *D*
Zn | Pd, C_2H_4 = 1,23 *D*	Pd, C_2H_4 | Pd = 0,05 *D*
Zn | Pd, CO = 1,05 *D*	Pd, CO | Pd = 0,28 *D*
Zn | Pd, H_2S = 0,87 *D*	Pd, H_2S | Pd = 0,41 *D*.

(1) Ann. Phys. [2] 5, 1; Phys. Mag. [5] 7, 1. — (2) Die älteren siehe JB. f. 1849, 202.

Die gebrauchten Kohlen waren Stäbe, wie man sie zur elektrischen Lampe verwendet. Sie gaben Zn | C = 1,31 *D*. Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Aethylen von aufsen zugeführt verhielten sich gegen diese Kohlen völlig indifferent; sie scheinen von denselben gar nicht absorbirt zu werden. Chlor, so lange zugeleitet bis es nicht mehr vollkommen absorbirt wurde, gab :

Zn | C, Cl = 1,97 *D* C | C, Cl = 0,69 *D*.

Wurde das Chlor durch Elektrolyse von Salzsäure an der Kohle entwickelt, so war Zn | C, Cl = 2,19 *D*. Nach Elektrolyse von Wasser zwischen Kohlenelektroden in verdünnter Schwefelsäure wurde gemessen :

Zn | C_H = 0,26 *D* Zn | C_O = 2,27 *D* C_H | C_O = 2,07 *D*.

Ferner durch directe Vergleichung :

C_H | C = 1,09 *D* C | C_O = 1,05 *D*,

woraus sich ergeben würde :

C_H | C_O = 2,14 *D*.

Kohlenelektroden, an denen H oder O entwickelt worden ist, verlieren nur sehr langsam ihre erhöhte Wirksamkeit gegen reine Kohle, die mit Sauerstoff beladene rascher als die andere, indem der Sauerstoff zur Oxydation der Kohle in Kohlensäure und Kohlenoxyd verwendet wird, die man leicht nachweisen kann. Gegen Schwefelwasserstoff zeigte sich Kohle erst dann empfindlich, wenn die umgebende verdünnte Säure mehrmals stark damit geschwängert worden war. Man fand :

Zn | C, H_2S = 1,02 *D* also : C, H_2S | C = 0,29 *D*.

Gegen Chlor verhalten sich Platin, Palladium und Kohle so gleich, dafs es scheint, als ob die Platten nur als Leiter, die Gaslösung als Erreger wirkte, denn die elektromotorischen Kräfte sind fast gleich. Das Chlor dringt nicht in ähnlicher Weise in das Platin ein, wie es Crova (1) und Root (2) für den Wasserstoff nach-

(1) Mondes 5, 210 (1864). — (2) JB. f. 1876, 130.

gewiesen haben. Beetz kommt zu dem Schlusse, dafs man es mit einer elektromotorischen Kraft der Gase nie zu thun habe, sondern mit Spannungsdifferenzen zwischen verschiedenartigen Leitungsflüssigkeiten oder mit Veränderungen der Metalle durch Occlusion von Gasen, die nicht mehr den gasförmigen Zustand behaupten (1).

H. F. Morley (2) hat an Grove's *Gasbatterie* verschiedene Versuche angestellt. Die nicht platinirten Platten des Elements tauchten völlig in die verdünnte Säure ein. Nach der Ladung mit Wasserstoff und Sauerstoff und Schliefsung nimmt die Stromstärke rasch bis zu einem constanten Werth ab, was von der Aufzehrung des in der Flüssigkeit gelösten Gases herrühre. Bei plötzlicher Vermehrung des Widerstands sinkt erst die Stromstärke, um langsam wieder zu steigen, weil weniger Gas verbraucht wird, dieses sich also im Wasser in gröfserer Menge durch Absorption anhäufen kann und also die elektromotorische Kraft zunimmt. Bei plötzlicher Widerstandsverminderung steigt erst die Stromstärke und sinkt dann wieder. Vergröfsert man die von den Gasen berührte Oberfläche, so wird der Strom kräftiger, weil sich das in der Flüssigkeit verzehrte Gas durch Absorption rascher ersetzt. Hieraus und aus einigen ähnlichen Beobachtungen ist zu schliefsen, dafs die Berührungsfläche der gasbeladenen Platinbleche mit der Flüssigkeit der Sitz der elektromotorischen Kraft ist. — Nach längerer Schliefsung steigt mit zunehmendem Gasdruck die Stromintensität.

Aus elektrometrischen Versuchen von F. Exner (3) über die galvanische *Polarisation von Platin in Wasser* erhellt, dafs man sich, um richtige Werthe derselben zu erhalten, vollkommen unabhängig machen mufs von elektrolytischer Convection (4), was durch Auskochen des Wassers erreicht wird. Ist diese Bedingung erfüllt, so ist die elektromotorische Kraft der Polarisation bei von 0 an wachsender elektromotorischer Kraft des

(1) Vgl. Macaluso, JB. f. 1874, 126. — (2) Phil. Mag. [5] **5**, 272; im Ausz. Chem. News **37**, 79; Ann. Phys. Beibl. **2**, 266. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **77**, 231; Ann. Phys. [2] **5**, 388. — (4) JB. f. 1878, 125.

primären Stroms immer letzterer gleich, bis zu dem Punkt, wo die Wasserzersetzung eintritt und die Polarisation ihr Maximum erreicht. Der Werth dieses letzteren ist von der je nach den Versuchsbedingungen verschiedenen Bildung von Wasserstoffhyperoxyd abhängig; zwischen W o l l a s t o n'schen Platinspitzen = 2,03 bis 2,06 D a n i e l l; zwischen Platinblechen 1,71; bei höherer Temperatur kleiner als bei niedrigerer.

G. L i p p m a n n (1) hat beobachtet, dafs die *Depolarisation von Metallelektroden durch Salzlösungen* nur stattfindet, wenn das Salz das Metall der Elektrode enthält. Man könne durch Beobachtung der Polarisation sogar nachweisen, ob die Salzlösung das betreffende Metall enthalte oder nicht; die Depolarisation einer Kupferelektrode finde statt, wenn die Lösung nur $^1/_{5000}$ schwefels. Kupfer enthalte.

F. A u e r b a c h (2) hat durch umfangreiche Versuche mit grofser Wahrscheinlichkeit festgestellt, dafs der *Leitungswiderstand des Eisens* mit der Stromstärke zunimmt und dafs diese Zunahme von der durch den Strom selbst hervorgerufenen Circularmagnetisirung des Drahtes herrührt.

H. J. R i n k (3) hat die *Veränderung im Widerstande des Quecksilbers durch die Temperatur* bestimmt und durch die Formel ausgedrückt:

$$W_t = W_0 \,(1 + 0{,}000\,929\, t + 0{,}000\,000\,6\, t^2).$$

R. L e n z (4) hat den *Widerstand verdünnter Lösungen von Verbindungen* des Kaliums, Natriums, des Ammoniums und des Wasserstoffs nach der Methode von F. K o h l r a u s c h bestimmt. In der folgenden die Resultate enthaltenden Tabelle geben die Werthe $L^1/_4$ u. s. w. die äquivalente Leitungsfähigkeit der Lösungen an, die $^1/_4$ Aeq. der betreffenden Substanz in 1 l enthalten, d. h. die auf den Gehalt äquivalenter Mengen

(1) Compt. rend. **86**, 1540; Phil. Mag. [5] **6**, 159. — (2) Ann. Phys. [2] **5**, 289. — (3) Ann. Phys. Beibl. **2**, 278 aus Verslag. en Mededeel. d. kon. Akad. van Wetensch. Afd. Naturk. [2] **12**, 1. — (4) Ann. Phys. Beibl. **2**, 710 aus Mém. de l'acad. de St. Pétersbourg [5] **26**, Nr. 3.

berechneten Leitungsfähigkeiten. Ist R der spec. Widerstand, p der Gehalt an Substanz, so ist $L = 1000 : p . R$.

Salz	$L^1/_4$	$L^1/_8$	$L^1/_{16}$	$L^1/_{32}$	$L^1/_{64}$
H_2Cl_2	98,1	102,2	105,1	107,2	108,5
H_2, 2 (NO_3)	96,8	101,3	104,5	106,8	108,4
H_2SO_4	58,5	63,6	68,3	73,7	79,9
H_2CrO_4	75,0	79,2	82,3	84,4	85,9
$H_2C_2O_4$	22,1	29,5	34,8	38,5	41,1
K_2Cl_2	31,3	32,5	33,3	33,9	34,4
K_2, 2 (NO_3)	26,4	29,0	30,8	32,1	33,0
K_2SO_4	23,5	25,7	27,8	29,7	31,5
K_2CrO_4	24,6	26,4	28,2	29,7	31,3
$K_2C_2O_4$	23,4	25,5	27,5	29,3	31,0
K_2CO_3	22,9	24,8	26,7	28,4	29,9
$K_2H_2O_2$	59,3	61,0	62,1	63,0	63,6
Na_2Cl_2	23,7	25,7	27,2	28,2	29,0
Na_2, 2 (NO_3)	21,9	24,2	25,8	26,9	27,7
Na_2SO_4	17,6	20,0	22,2	24,2	26,0
Na_2CrO_4	18,6	20,7	22,6	24,4	26,0
Na_2CO_3	16,2	18,5	20,6	22,6	24,5
$Na_2H_2O_2$	50,7	53,5	55,5	56,9	57,9
Am_2Cl_2	30,3	32,0	33,3	34,2	34,8
Am_2, 2 (NO_3)	28,2	30,3	31,7	32,8	33,5
Am_2SO_4	22,6	25,0	27,2	29,2	31,2
Am_2CrO_4	20,4	22,7	24,8	26,8	28,6
K_2H_2, 2 (SO_4)	63,6	70,5	78,3	87,4	97,7
$K_2Cr_2O_7$	24,2	25,8	27,4	28,8	30,1
K_2H_2, 2 (C_2O_4)	11,1	13,5	15,7	17,8	19,7
K_2H_2, 2 (CO_3)	22,9	24,6	26,1	27,6	28,7
Na_2H_2, 2 (CO_3)	16,3	18,1	19,8	21,4	22,9
Am_2H_2, 2 (SO_4)	65,2	73,7	79,2	87,7	98,1
$Am_2Cr_2O_7$	21,4	23,7	25,8	27,8	29,6
Am_2H_2, 2 (CO_3)	22,4	24,2	25,9	27,4	28,9.

Bei sehr geringen Concentrationen besitzen die mit gleichem Ion behafteten Kalisalze alle gleiche äquivalente Leitungsfähigkeiten; bei stärkeren gehen sie weiter auseinander. Ihre Leitungsfähigkeiten haben dabei dieselbe Reihenfolge wie ihre Fluidität. Aetzkali macht eine Ausnahme. Die Natrium- und Ammoniumverbindungen verhalten sich ähnlich, mit Ausnahme

des schlecht leitenden Ammoniaks. Die Salze derselben Base haben also, unabhängig vom negativen Ion bei starken Verdünnungen nahezu gleiche Leitungsfähigkeit und das Verhältniſs derjenigen von K, Na, Am ist wie 100 : 85,4 : 98,1. Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure besitzen die gleiche Leitungsfähigkeit, ebenso bei groſser Verdünnung Schwefelsäure und Chromsäure. Oxalsäure verhält sich ganz anders. — Die Leitungsfähigkeiten von Kali und Natron schlieſsen sich der der Schwefelsäure an; mit wachsender Verdünnung nähern sich dieselben einander mehr und mehr. — Die Lösungen saurer Salze verhalten sich sehr nahe gleich. Das neutrale und saure chroms. Kali und Ammoniak haben gleiche äquivalente Leitungsfähigkeit, ebenso das neutrale und halbgesättigte kohlens. Kali, welche in der Lösung nicht zersetzt sind. Dagegen haben neutrales und saures schwefels. Kali eine sehr verschiedene. Die des letzteren ist beträchtlich kleiner als die Summe derjenigen des neutralen Salzes und der Säure, so daſs das Salz in der Lösung gewiſs nicht völlig dissociirt enthalten ist.

F. S. Svenson (1) hat die *elektrische Leitungsfähigkeit einiger Elektrolyte* untersucht. Bedeutet L das spec. Leitungsvermögen multiplicirt mit 10^8 in Siemens'schen Einheiten, p den Procentgehalt der Lösungen an Salz, t die Temperatur, so sind folgendes die Resultate für die Extreme der untersuchten Concentrationen:

	p	t	L
Neutrales schwefels. Kali	5	16	364
	10	17	735
Schwefels. Thonerde	1,86	18	77
	17,18	17,5	315
Ammoniakalaun	1,75	16	90
	5,59	15	223
Kalialaun	1,25	15	60
	6,06	17	267
Natronalaun	1,76	15	83
	15,50	15	855
Eisenammoniakalaun	1,99	15	104
	25,73	16	578

(1) Ann. Phys. Beibl. 8, 46 nach einer Lunder Inauguraldissertation.

	p	t	L
Grüner Chromalaun	1,39	15,5	85
	31,54	16	510
Rother Chromalaun	1,39	15	66
	11,61	16	365.

Beim Umwandeln der rothen Modification des Chromalauns in die grüne durch Erhitzen stieg die Temperatur bis 60° schnell, von 60 bis 80° aber sehr langsam; ein Zeichen, daſs zu der zwischen diesen Temperaturen stattfindenden Umlagerung beträchtliche Wärmemengen verbraucht werden. Es findet hierbei ein räumliche Ausdehnung statt.

W. E. Ayrton und J. Perry (1) haben die *Leitungsfähigkeit schlechter Leiter* in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur *t* untersucht. Für eine Schicht von 1 cm Dicke und 1 qcm Querschnitt wurde der Widerstand *w* gefunden :

	t	w	
Paraffin, fest	$t = 46^0$	$w = 34000 . 10^6$	Megohms.
	51^0	$1000 . 10^6$	„
„ flüssig	52^0	$10 . 10^6$	„
	$77,8^0$	$1,354 . 10^6$	„
Guttapercha	44^0	$8,930 . 10^6$	„
	$62,8^0$	$1,298 . 10^6$	„
	88^0	$0,5008 . 10^6$	„
Ebonit	36^0	$61030 . 10^6$	„
	71^0	$19160 . 10^6$	„
	$96,8^0$	$9696 . 10^6$	„
Kautschuk	67^0	$5391 . 10^6$	„
	$90,7^0$	$1015 . 10^6$	„

F. Exner und G. Goldschmiedt (2) haben den *Einfluſs der Temperatur auf das galvanische Leitungsvermögen der Flüssigkeiten* mittelst alternirender Ströme untersucht. Wasser, das aus Glasgefäſsen zweimal destillirt war, zeigt eine regelmäſsige Abnahme des Widerstandes von 23° bis zu einer Temperatur von 80 bis 90°, dann eine weit raschere bis zu den höchsten Beobachtungstemperaturen von 120 bis 130°. Die Veränderung rührt ohne Zweifel von der Auflösung des Glases her. Ganz

(1) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 229. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **76**, 455; Ann. Phys. [2] **4**, 417.

schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser zeigte eine Abnahme des Widerstandes bis zu einem Minimum, das 5 bis 10° unter dem Siedepunkt liegt, dann Ansteigen zu einem Maximum bei 124°, abermaliges Sinken bis zu einem Minimum und nochmaliges Ansteigen. Bei stärkerer Concentration verwischen sich die Maxima und Minima und der Widerstand fällt fast linear mit wachsender Temperatur. Die Unregelmäfsigkeiten schreiben die Verf. der Neutralisirung der Schwefelsäure durch aus dem Glase aufgelöstes Natron zu. Schwefelsäure in vier Lösungen von 1, 9,5, 35,5 und 60,0 Proc. H_2SO_4 in der Mischung ergaben von 23 bis etwas über 200° regelmäfsige Abnahme des Widerstands auf die Hälfte. Salzsäure in zweiprocentiger Lösung erniedrigt den Widerstand zwischen 22 und 202° regelmäfsig von 235 bis 132,5; in 36,3 procentiger Lösung von 106 auf 63 (bei 215°). Die 18,2 procentige Lösung sinkt dagegen von 127 zu einem Minimum von 87 bei 79°, welches bis 104° constant bleibt. Dann findet Steigen zu einem Maximum (109) bei 133 bis 140° statt, darauf sinkt der Widerstand erst langsam, dann rascher auf 81 bei 225°. Salpetersäure von 6,0 Proc. HNO_3 zeigt ein rasches Fallen des Widerstandes von 245 auf 120 zwischen 21 und 199°, darauf ein Anwachsen auf 142 bei 241°. Die 12,5 procentige Lösung fällt zwischen 21 und 164° von 156 auf 100 und behält diesen Widerstand fast ungeändert bis 244°, wo er nur auf 97 gesunken ist. Aehnlichen Verlauf zeigt die 18,5 procentige Lösung. Die 23,6 procentige hat nahezu gleichförmige Abnahme von 136 auf 89 bei 209°; die 65,5 procentige fällt von 195 auf 91,5 bei 227° und steigt wieder auf 99 bei 224,5°.

R. Sabine (1) hat den *Widerstand des krystallinischen Selens* (2), wie es durch längeres Erwärmen auf 200° erhalten wird, untersucht. Zunächst hat Er gezeigt, dafs der Widerstand sehr wesentlich von der Art der Zuleitung abhängt. Dasselbe Stück zeigte bei Eintauchen der Enden in Quecksilber einen

(1) Phil. Mag. [5] 5, 401. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 120 f.

trischen Ladung mit der elastischen Nachwirkung und sprechen deshalb von ihrer Viscosität.

L. Bleekrode (1) hat die *Elektricitätsleitung und Elektrolyse einfacher chemischer Verbindungen,* welche ohne Lösungsmittel flüssig zu erhalten sind, erforscht, um festzustellen, ob die Anwesenheit des Wasserstoffs, welcher in der Verbindung entweder durch Metalle oder durch Radicale vertretbar ist, mit der Fähigkeit für Elektrolyse verknüpft ist, und ob diese fehlt, wenn jener Austausch auch nach chemischen Vorgängen ausbleibt. Da fast alle Körper sehr schlechte Leiter waren, wurden Batterieen von 20, 40 und 80 Bunsen'schen Elementen und zu einigen Versuchen Warren de la Rue's Chlorsilberkette von 8040 Elementen angewandt. Schon die fast nullgleiche Leitungsfähigkeit von reinem Wasser und Alkohol beweist, daſs obige Vermuthung, die sich auf Hittorf's Resultate (2) stützte, nicht begründet ist, denn in Wasser kann der Wasserstoff direct durch Kalium oder Natrium vertreten werden. Die Wasserstoffsäuren von Cl, Br, J, S, As, Fl, CN sämmtlich durch Druck oder Kälte in den flüssigen Zustand versetzt bewiesen sich alle als sehr schlechte Leiter, bis auf die Cyanwasserstoffsäure, die schon durch drei bis fünf Bunsen'sche Elemente zersetzt wird. Das Leitungsvermögen und das chemische Verhalten dieser Körper ist im reinen Zustand ein ganz anderes als im gelösten. Folgende Anhydride sind sehr schlechte Leiter : SO_2, SO_3, CO_2, Bo_2O_3, As_2O_3, OsO_4. Die ein Metall enthaltenden CrO_3, V_2O_5, MoO_3 sind gute Leiter und wurden durch 16 Elemente elektrolysirt. Die Anhydride der organischen Säuren : Essigsäure, Benzoësäure, Phthalsäure, Aepfelsäure, Buttersäure sind Leiter, ohne daſs eine leichte chemische Zersetzbarkeit vorhanden wäre. Die Untersalpetersäure leitet den Strom von 80 Elementen nicht, trotzdem sie mit Wasser oder mit Kalihydrat eine Zersetzung durch Wahlverwandtschaft eingeht. — Folgende Amine wurden

(1) Ann. Phys. [2] **2**, 161; Phil. Mag. [5] **6**, 375, 439; vgl. JB. f. 1878, 118. — (2) JB. f. 1859, 39.

untersucht : Ammoniak, Aethyl-, Diäthyl-, Triäthyl-, Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Amyl-, Propyl-, Allyl-, Phenyl-, Diphenylamin, Aethylanilin, Naphtylamin. Eine bestimmte Elektrolyse findet bei dem Ammoniak, dem Aethyl- und dem Methylamin statt. Bei Eintritt von mehr Alkoholradical wird das Leitungsvermögen verringert. Bei den sechs letztgenannten Körpern ist die Leitung so gut wie Null. Die Amide : Benzamid, Acetamid, Formamid und Butylamid sind ausgezeichnete Leiter und werden sehr merkbar zersetzt. Da diese Körper leicht Wasserstoff gegen Metalle austauschen, so würden sie der eingangs erwähnten Hypothese entsprechen, während die organischen Metallverbindungen dieser Hypothese geradezu entgegengesetzt sich verhalten, denn Zink- und Quecksilberäthyl, Zink-, Quecksilber-, und Aluminiummethyl und Zinkamyl gehören zu den schlechtesten Leitern. Bei den sehr schlechten Leitern Chlorzinn ($SnCl_4$), Antimonpentachlorid und Arsenchlorid stimmt das chemische Verhalten eher mit dem elektrischen. Die einfachen Kohlenstoffverbindungen Cyan, Schwefelkohlenstoff und die drei Chloride C_2Cl_4, C_2Cl_6 und CCl_4 sind sehr schlechte Leiter, nur die drei Chloride würden allenfalls mit der Hittorf'schen Hypothese übereinstimmen. Die Kohlenwasserstoffe Diäthyl, Dimethyl, Amylen, Benzol, Phenol, Toluol und Naphtalin sind äußerst schlechte Leiter. Die Haloïdverbindungen der Alkoholradicale zeigen für starke Ströme oft eine gewisse Leitungsfähigkeit, namentlich die Allylverbindungen. — Ueber die Versuche mit Warren de la Rue's großer Chlorsilberbatterie ist schon früher berichtet worden (1). — Als Schlußresultat ergiebt sich, daß das elektrische Leitungsvermögen nicht als einfache Function der chemischen Zusammensetzung betrachtet werden kann, wenn schon es bemerkenswerth ist, daß keine Verbindung ohne Wasserstoff oder Metall leitend ist.

W. Hittorf (2) vertheidigt Seine Auffassung der *Elektrolyte als Salze*. Von allen Verbindungen, die die Chemie nicht

(1) JB. f. 1876, 118. — (2) Ann. Phys. [2] 4, 374.

als Salze auffaſst, die aber Bleekrode doch leitend gefunden hat, glaubt Hittorf, daſs sie im absolut reinen Zustand sich als Nichtleiter herausstellen würden, wie Er selbst es bei der Chromsäure gefunden habe. Die schwachen Leitungsvermögen der Anhydride hält Er für sehr zweifelhaft, da der Beweis für ihre Reinheit fehle; für NO_4 und OsO_4 habe Er selbst es vorausgesagt, daſs sie Isolatoren sein müſsten. Von Ammoniak und einigen Aminen, die Leitung gezeigt haben, sei gleichfalls die Reinheit nicht erwiesen; ebenso von den wenigen Kohlenwasserstoffen, die zu leiten schienen. Als bemerkenswerth und unerwartet bezeichnet Hittorf nur die Nichtleitung der flüssig gemachten Verbindungen ClH, BrH, JH, ohne daſs Er die Thatsache als Seinem Satze gefährlich erkennen kann; man habe eben diese Verbindungen nur anders chemisch aufzufassen, als bisher.

M. Kirmis (1) hat durch neue Versuche an schwefels. Kupfer bewiesen, daſs die *Wanderung der Ionen* von der Concentration abhängt, wie auch schon Hittorf gefunden hat, und daſs die Gröſse der Ueberführung des Kupfers mit abnehmender Concentration zunimmt. Die positive Elektrode war bei den Versuchen aus Kupfer, die negative aus Platin. Bestehen beide aus Platin, so wird die Erscheinung etwas complicirter und die Ueberführungswerthe kleiner als im ersten Fall.

F. Exner (2) hat gefunden, daſs die *Elektrolyse des Wassers* durch jeden Strom bewirkt wird, dessen elektromotorische Kraft diejenige des Maximums der Polarisation in der Zersetzungszelle übertrifft (3). Da zwischen Platindrähten in schwach gesäuertem Wasser das Maximum der Polarisation etwas über 1,5 Daniell beträgt, so läſst sich solches Wasser zwar durch zwei Daniell'sche Elemente, nicht aber durch *eines* zersetzen. Bestehen die Elektroden des Voltameters aus einem oxydirbaren Metall, so geschieht die Wasserzersetzung leichter, weil sich die chemische Anziehung des Metalls zum Sauerstoff zu der

(1) Ann. Phys. [2] 4, 503. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 655. — (3) Vgl. oben S. 140.

Kraft der Elektrolyse addirt. Zwischen Eisenelektroden findet deshalb die Elektrolyse leichter als zwischen Kupferelektroden, zwischen diesen wieder leichter als zwischen Quecksilberelektroden statt. Exner faſst den Vorgang bei der Wasserzersetzung zwischen Platinelektroden so auf, daſs ein Theil der elektrolytisch ausgeschiedenen Gase sich wieder zu Wasser verbinden und daſs die elektromotorische Kraft des Polarisationsstroms durch die Verbindungswärme dieser Ionen gegeben sei, daſs also der Polarisationsstrom nur diesen chemischen Vereinigungen seine Entstehung verdanke, genau so wie im galvanischen Elemente der Verbrennung des Zinks oder einem analogen Proceſs. Die Metalle der Elektroden spielen lediglich die Rolle von Leitern der Elektricität, wofern sie nicht selbst chemisch wirksam sind. Der Verfasser verspricht für diese neue Auffassung, welche die Grotthuſs'sche Theorie zu beseitigen bestimmt ist, Beweise.

F. Morges (1) hat Seine thermischen Bestimmungen (2) zu einer *elektrolytischen Untersuchung der Chromverbindungen* verwerthet. Er verglich ihre Zersetzungsweise mit den dabei auftretenden Wärmemengen. Bei der Elektrolyse des Kaliumchromats CrO_4K_2 entsteht am positiven Pol Dichromatlösung unter Sauerstoffentwicklung. Das Kalium geht als Hydrat zum negativen Pol. Zur Erklärung muſs man entweder annehmen, daſs die zwei Kaliumatome zum negativen Pol gehen und das Radical CrO_4 zurücklassen, oder daſs nur ein Kaliumatom sich trennt unter Zurücklassung von CrO_2, OK, O. Im ersteren Falle würde das Radical CrO_4 zuerst auf Wasser reagiren, um Chromsäure zu geben, welche dann Dichromat bildet; im letzteren Falle würden zwei Radicale CrO_2, OK, O ein Atom Sauerstoff abgeben und sich durch das andere gegenseitig verbinden. Die thermischen Versuchsresultate zeigen eine sehr gute Uebereinstimmung mit den aus den Producten der Analyse und den be-

(1) Compt. rend. 87, 15; Chem. Centr. 1878, 602. — (2) Siehe oben unter Thermochemie S. 93.

kannten Verbindungswärmen berechneten. Bei der Elektrolyse des Dichromats $Cr_2O_7K_2$ entsteht am positiven Pol Chromsäure unter Sauerstoffentwicklung; am negativen Pol reducirt das freiwerdende Kalium das Dichromat wieder zu Chromat. Die im Voltameter erhaltene Wärmetönung war um nahezu ein Drittel kleiner als die aus den Verbindungswärmen u. s. w. berechnete. Chromsäure giebt bei der Elektrolyse verdünnter Lösungen am positiven Pol Sauerstoff, am negativen Wasserstoff und Chromchromat. Kaliumchlorochromat CrO_2Cl, OK wurde in CrO_2ClO und in K zersetzt; ersteres spaltete sich in CrO_3, welches sich mit Wasser verband, und in Chlor, welches sich in der Flüssigkeit der positiven Zelle löste; in der anderen Zelle reagirte das Kalium auf das Chromat und erzeugte Dichromat und Chlorkalium. — Es folgt aus diesen Versuchen, dafs die elektrolytische Zersetzung der Chromate nicht mit der der alkalischen Sulfate zu vergleichen ist.

M. Coppola (1) hat *elektrolytische Untersuchungen über einige Glucoside* vorgenommen. Die Elektrolyse einer Lösung von Salicin in Wasser ergiebt am negativen Pol Wasserstoff, während das Salicin in Traubenzucker und Saligenin zerfällt. Dieses letztere wird durch den an der positiven Elektrode auftretenden Sauerstoff oxydirt und es entsteht daselbst salicylige Säure, Salicylsäure, etwas Kohlenoxyd, Kohlensäure und Ulminproducte. Ist die Lösung mit etwas Schwefelsäure angesäuert, so scheiden sich diese sowie der Traubenzucker am positiven Pol ab, die Derivate des Saligenins am negativen. Ist die Lösung alkalisch gemacht und werden Bleielektroden angewandt, so scheiden sich jene Derivate namentlich am negativen Pol ab. — Amygdalin in wässeriger Lösung zerfällt, während Wasserstoff entweicht, in Traubenzucker, Bittermandelöl und Blausäure, welche theilweise oxydirt werden; auch Ammoniak tritt auf, wahrscheinlich durch Umsetzung der Blausäure entstanden.

(1) Gazz. chim. ital. 9, 60; Ann. Phys. Beibl. 3, 358.

E. Elsässer (1) hat die *Elektrolyse mit Wasserstoffentwicklung an beiden Polen* weiter (2) verfolgt. Bei concentrirter schwefels. Kalilösung, sowie derselben durch ein gleiches Volum Wasser verdünnten und mehreren Zwischenstufen, sowie mit sehr verdünnter Schwefelsäure ergab sich stets das Verhältnifs der an der Magnesiumanode zu der an der Platinkathode ausgeschiedenen Wasserstoffmengen wie 1 : 2. In concentrirten, bis zu aufs dreifache Volum verdünnten Lösungen von chlors. Kali war das Verhältnifs 1 : 3,53 bis 1 : 3,73 (nahezu $^2/_7$); bei saurer chroms. Kalilösung 1 : 6. Die Verhältnisse beim schwefels. und chlors. Kali blieben bei sehr verschiedenen Stromstärken dieselben.

J. H. Gladstone und A. Tribe (3) haben die *Wirkung Ihres Kupfer-Zink-Elementes* (4) *auf einige Salze der Alkalien* untersucht. Noch ehe Thorpe (5) bemerkt hatte, dafs das Element allen Stickstoff des Salpeters bei Gegenwart von Wasser in Ammoniak verwandelt, hatten Sie gefunden, dafs zuerst salpetrigs. Salz entsteht. Diese Veränderung geht anfangs sehr energisch, dann langsamer, zuletzt wieder rascher vor sich. Gegenwart von Ammoniak oder Kali beschleunigt den Verlauf, wenn sie nicht zu concentrirt sind. Die Autoren erklären den Vorgang so, dafs die beiden Metalle den Salpeter elektrolysiren unter Bildung von salpeters. Zink, während die Reduction am negativen Pol unter Vermittlung des Kalis stattfindet. Die Elektrolyse in einem V-förmigen Rohr ergab Zinknitrat im Zinkschenkel, Kalihydrat mit kleinen Mengen von salpetrigs. Kali und Ammoniak im Kupferschenkel. — Das Element verwandelt chlors. Kali rasch in Chlorkalium. Der Grund ist der, dafs das fein vertheilte Kupfer des Elementes Wasserstoff occludirt, welcher dann das Salz reducirt. — Die Autoren ziehen den Schlufs, dafs die Wirkung ihres Elements auf diese Oxysalze

(1) Ber. 1878, 587; Ann. Phys. Beibl. 2, 352. — (2) JB. f. 1876, 128; vgl. JB. f. 1877, 165. — (3) Chem. Soc. J. 33, 139; Ber. 1878, 400, 717; im Ausz. Chem. News 37, 68. — (4) JB. f. 1872, 111; f. 1875, 95; f. 1877, 153. — (5) JB. f. 1873, 913.

eine elektrolytische ist; dafs das negative Radical sich mit dem Zink verbindet, während das positive oder sein Aequivalent an Wasserstoff aus der Zersetzung des Wassers sich an den Kupferkrystallen ausscheidet, in deren Nähe dann die Reduction oder Wasserstoffverbindung des Salzes stattfindet.

A. Bartoli (1) hat die *Zersetzung des Wassers* durch eine schwächere elektromotorische Kraft als die des Daniell'schen Elementes untersucht und auch hierbei die Gesetze von Ohm und Faraday gültig gefunden. Selbst bei der geringsten elektromotorischen Kraft war ein Galvanometerausschlag und Polarisation nachweisbar. Bei Anwendung eines Daniell'schen oder eines Zink-Cadmiumelementes liefs sich das Auftreten des Wasserstoffs deutlich nachweisen.

Derselbe (2) hat *beim Durchgang des galvanischen Stroms durch Wasser* die Erscheinung beobachtet, dafs die Stromstärke beim Schlufs eines starken durch ein Voltameter gehenden Stromes allmählich mehr wuchs, als wegen der Polarisation der Platten zu erwarten war, um dann allmählich wieder abzunehmen. Der Verfasser glaubt die Erscheinung durch eine Veränderung der Leitungsfähigkeit des Voltameters erklären zu sollen.

A. Bouvet (3) hat die *elektrochemischen Vorgänge unter hohem Druck* verfolgt und gefunden, dafs die elektrische Wasserzersetzung unabhängig vom Druck vor sich geht und dafs die dazu nöthige Elektricitätsmenge unter jedem Druck dieselbe ist.

R. Sabine (4) hat weitere Beobachtungen über die *Impulsionserscheinungen elektrolytischer Flüssigkeiten in Berührung mit Quecksilberoberflächen* (5) mitgetheilt. Er fand, dafs auch auf der Oberfläche quecksilberreicher Amalgame von Blei, Zinn, Antimon, Zink und Kupfer Tropfen von concentrirter oder verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure und Essigsäure Impulsionen erfahren, dafs aber die Amalgame der

(1) Ann. Phys. Beibl. 2, 266 aus Rivista scient. industr. Mai 1878. — (2) Ann. Phys. Beibl. 2, 612 aus Nuovo Cimento [3] 4, 92; L'elettricista 2, 456. — (3) Compt. rend. 87, 1068. — (4) Phil. Mag. [5] 6, 211; Ann. Phys. Beibl. 2, 613. — (5) JB. f. 1876, 109.

gegen Quecksilber negativen Metalle Platin, Gold und Silber zu keinen Bewegungen Veranlassung geben. — In Sauerstoffatmosphäre wurden die Bewegungen von Salpetersäure auf Bleiamalgam lebhafter, in Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd hörten sie sofort auf. — Beobachtungen an einem sehr empfindlichen Galvanometer zeigten, dafs die Amalgamoberfläche positiv gegen einen in den Säuretropfen getauchten Bleidraht war und dafs bei jeder Ausbreitung des Tropfens die Stromstärke eine momentane Schwächung erlitt. — Die früher (1) gegebene Erklärung genügt auch für diese Erscheinungen. Die plötzlichen Farbenänderungen des Säuretropfens von dunkelgrau zu weifs und umgekehrt scheinen von abwechselnd vorwiegender Lösung des Bleis, bezw. des Quecksilbers herzurühren.

E. Mascart (2) hat gezeigt, dafs durch Aufstellung eines elektrisirten Drahtnetzes über verdunstenden Flüssigkeitsoberflächen die *Dampfbildung* vermehrt wird. Es ist das gewissermafsen der umgekehrte Vorgang von der Elektricitätserzeugung durch Verdampfung.

F. Narr (3) hat das *Verhalten der Elektricität in verdünnten Gasen* untersucht, wobei Er sich an die Arbeit von Warburg (4) anlehnt. Nach Seinen Versuchen tritt der Elektricitätsverlust, den ein isolirter geladener Körper in verdünnten Gasen innerhalb einer mit der Erde verbundenen Hülle erfährt, in Folge zweier zeitlich getrennter und der Intensität nach durchaus verschiedener Processe ein, eines anfänglichen sehr rasch verlaufenden und sehr intensiven Ausströmungsprocesses und eines darauffolgenden stetigen und langsamen Zerstreuungsprocesses. Die Intensität des Ausströmungsprocesses wächst bei jedem Gase mit abnehmender Dichte und ist in Kohlensäure kleiner als in Luft, in Luft kleiner als in Wasserstoff. Die Differenzen zwischen diesen drei Gasen nehmen mit der Dichte ab. Narr schreibt dieses Verhalten der Bildung einer conden-

(1) JB. f. 1876, 109. — (2) Compt. rend. 86, 575. — (3) Ann. Phys. [2] 5, 145. — (4) JB. f. 1872, 106.

sirten Gasschicht auf dem Leiter zu, die wie alle Isolatoren eine gewisse von Natur und Beschaffenheit abhängige Elektricitätsmenge zu isoliren vermag, bei übermäßsiger Zufuhr aber einen starken Abfluß der Elektricität gestattet.

Warren de la Rue und H. W. Müller (1) veröffentlichen Ihre Beobachtungen über die *Entladungen in verdünnten Gasen*, ausgeführt mit Ihrer großen Chlorsilberbatterie (2).

Siemens (3) hat sich in Seiner Präsidialadresse an die Society of Telegraph Engineers über die *praktische Anwendung der Elektricität* ausgesprochen.

Magnetisch-chemische Untersuchungen.

H. Herwig (4) hat bewiesen, daß bei der Magnetisirung von Eisen eine *Wärmeentwicklung in Folge der Drehung der Molekularmagnete* (oder Molekularströme) stattfindet, welche verschieden ist von der durch die inducirten Ströme erzeugten.

W. Thomson (5) zieht folgende Schlüsse über *Thermomagnetismus.* Aus dem Verschwinden des Magnetismus aus dem Eisen bei heller Rothgluth folgt wegen der Verwandelbarkeit von Wärme in Arbeit, daß ein Stück weiches Eisen, das bei mäßsiger oder schwacher Rothglühhitze von einem Magnet entfernt wird, sich abkühlen, wenn es ihm genähert wird, sich höher erhitzen muß. Dasselbe gilt von Nickel und Kobalt, nur daß dieser letztere Körper über die höher als 150° liegende Temperatur des Maximums seiner magnetischen Inductionsfähigkeit erwärmt sein muß, denn zwischen 0 und 150° nimmt diese mit der Temperatur zu, weshalb in diesem Intervall sein Verhalten das entgegengesetzte von Eisen und Nickel ist. — Ein Krystall

(1) Phil. Transactions **169**, 155; Ann. chim. phys. [5] **13**, 433; **15**, 289; Lond. R. Soc. Proc. **27**, 374; Compt. rend. **86**, 1072. — (2) JB. f. 1868, 96; f. 1875, 95. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 812. — (4) Ann. Phys. [2] **4**, 178. — (5) Phil. Mag. [5] **5**, 24; Ann. Phys. Beibl. **3**, 76.

mufs sich abkühlen, wenn er mit seiner Axe des gröfsten Magnetismus oder des kleinsten Diamagnetismus zwischen den Magnetpolen aus der axialen in die äquatoriale Lage gebracht wird; bei der umgekehrten Bewegung mufs er sich erwärmen.

G a u g a i n (1) hat Seine (2) *magnetischen Untersuchungen* auf Stahlröhren mit Kernen ausgedehnt. Er hat ferner gezeigt (3), dafs es für jeden Stahlstab eine mittlere Grenztemperatur giebt, bei welcher magnetisirt derselbe durch Temperaturänderungen keine vorübergehende Aenderung der Magnetisirung mehr erleidet.

G. P o l o n i (4) hat den *permanenten Magnetismus des Stahls bei verschiedenen Temperaturen* bestimmt und Interpolationsformeln für die Aenderungen des Magnetismus mit der Temperatur aufgestellt.

W. T h o m s o n (5) hat den *Einflufs der Dehnung auf die Magnetisirung* von Eisen, Nickel und Kobalt (6) bestimmt und gleich V i l l a r i (7) gefunden, dafs es für Eisen bei jeder Belastung für die magnetisirende Kraft einen kritischen Punkt giebt, bei dem die Dehnung keine Wirkung mehr auf die Magnetisirung hat. Ein eiserner Flintenlauf, der durch eingeprefstes Wasser einem transversalen Druck ausgesetzt wurde, zeigte entgegengesetzte Wirkungen wie bei der Dehnung. Nickel- und Kobaltstäbe verhalten sich bei longitudinalem Zug insofern entgegengesetzt wie Eisen, als unterhalb der hier sehr bedeutenden kritischen magnetisirenden Kraft die Magnetisirung bei der Dehnung abnimmt.

A. L. H o l z (8) hat die *Coërcitivkraft des Magneteisensteins* untersucht. Folgendes sind die Resultate. Das Maximum des permanenten Magnetismus des Magneteisensteins ist für gleich grofse Volumina nahezu so grofs und theilweise gröfser, als

(1) Compt. rend. 85, 1014; Ann. Phys. Beibl. 2, 58. — (2) JB. f. 1877, 173. — (3) Compt. rend. 86, 536; Ann. Phys. Beibl. 2, 288. — (4) Ann. Phys. Beibl. 2, 528 aus L'elettricista 2, 139. — (5) Lond. R. Soc. Proc. 27, 439; Ann. Phys. Beibl. 2, 607. — (6) Vgl. JB. f. 1875, 115; diese Abhandlung ist jetzt ausführl. erschienen Phil. Transactions 166, 693. — (7) Pogg. Ann. 128, 328. — (8) Ann. Phys. [2] 5, 169.

das des glasharten Stahls. Der specifische Magnetismus desselben ist der gröfste aller bisher untersuchten magnetischen Körper. Bei den untersuchten kürzeren Stäben ist der remanente Magnetismus überwiegend; dasselbe gilt auch von dem specifischen Magnetismus des Magneteisensteins dem Stahl gegenüber. Der permanente Magnetismus wird im Magneteisenstein bei der Entmagnetisirung unter Einwirkung gleich grofser äufserer Kräfte früher aufgehoben als im Stahl. Der nach Entfernung der äufseren Magnetisirungskraft verschwindende Magnetismus ist im untersuchten Magneteisen geringer als im Stahl. — Die Hypothese, dafs die Gröfse der Coërcitivkraft der Gröfse der remanenten Drehung der Molekularmagnete (also auch des temporären Magnetismus) proportional sei, befindet sich demnach im Widerspruch mit der Erfahrung.

A. Righi (1) hat die von Jamin früher behauptete (2) *Concentration einer Eisensalzlösung am Pol eines Magnets* nicht wahrnehmen können.

Optisch-chemische Untersuchungen.

A. Crova (3) hat eine *spectrometrische Untersuchung verschiedener Lichtquellen* vorgenommen. Indem Er mittelst einer Thermosäule die Wärmeintensität von 6 verschiedenen Strahlengruppen des Sonnenspectrums und dann das Verhältnifs der Lichtintensitäten jeder dieser Strahlengruppen in 3 anderen Lichtquellen zur Intensität der entsprechenden im Sonnenspectrum mittelst des Glan'schen Photometers (4) bestimmte, erhielt Er, wenn jedesmal die Intensität der rothen Strahlen von der Wellenlänge 0,000 676 mm gleich 1000 gesetzt wurde, folgende Tabelle für die relativen Wärmeintensitäten der verschiedenfarbigen Bestandtheile in verschiedenen Lichtquellen.

(1) Ann. Phys. Beibl. 3, 719 aus Nuovo Cimento [3] 3, 285. — (2) Compt. rend. 42, 485. — (3) Compt. rend. 87, 322. — (4) JB. f. 1877, 175.

Wellenlängen	0,000 676	605	560	523	486	459
Sonnenlicht	1000	820	760	670	540	460
Elektrisches Licht . . .	1000	707	597	506	307	228
Drummond'sches Licht	1000	573	490	299	168	73
Moderateurlampe . . .	1000	442	296	166	80	27.

Man sieht, daſs die Schwächung der Strahlen nach dem violetten Ende hin für jede Lichtquelle eine andere ist und bei abnehmender Temperatur steigt.

O. N. Rood (1) lehrt ein Verfahren zur vergleichenden *Bestimmung der Lichtintensität verschiedenfarbiger Flächen*.

R. Günsberg (2) beschreibt ein *Colorimeter* zur Vergleichung der Farbenintensität von Flüssigkeiten mit einer Normalflüssigkeit.

J. Bottomley (3) theilt *colorimetrische Versuche* mit, bei denen aus der verschiedenen Tiefe des Eintauchens einer weiſsen Scheibe in eine farbige Lösung bis zur Gleichheit der Farbenintensität mit einer in einer Normallösung desselben Stoffs eingetauchten gleichen Scheibe der Gehalt der ersteren an Farbstoff abgeleitet werden sollte. Die Resultate bei der freilich ziemlich unvollkommenen Versuchseinrichtung sind nicht sehr ermuthigend.

Th. Bayley (4) hat die *Beziehung zwischen der Farbe des Kupfers und seiner Salze*, namentlich der Kupfervitriollösung, untersucht. Er fand, daſs das von einer polirten Kupferplatte reflectirte Licht nach dem Durchgang durch sehr verdünnte Vitriollösung weiſs erscheint, sodaſs das durch Lösung durchgegangene Licht complementär zu dem von Kupfer reflectirten ist. Starke Kupfervitriollösung absorbirt das rothe Spectralende fast genau bis zur *D*-Linie. Das von der Kupferplatte reflectirte Licht hat, verglichen mit dem von weiſsem Papier reflectirten, ein längeres und von *D* an glänzenderes Roth.

(1) Sill. Am. J. [3] 15, 81; Phil. Mag. [5] 5, 299. — (2) Dingl. pol. J. 228, 457. — (3) Chem. News 38, 191. — (4) Phil. Mag. [5] 5, 222.

Gouy (1) hat die *Durchsichtigkeit farbiger Flammen* untersucht. Er fand, dafs die Flammen für solche Strahlen, die sie nicht ausgeben, vollkommen durchsichtig sind; die Absorption ist sicher unter 2 Proc. Stellt man zwei gleiche Flammen hintereinander und analysirt das von ihnen ausgehende Licht, so ist der Glanz der continuirlichen Spectraltheile der doppelte wie vorher (2); also ist die erste Flamme völlig durchsichtig für die das continuirliche Spectrum bildenden Strahlen der zweiten. Diefs gilt für sehr glänzende Natrium- und Kaliumflammen, sowie für die Salze des Aluminiums und Magnesiums. Für die hauptsächlichsten Bänder des Strontiums, Calciums und Baryums ist die Intensität nur 1,94 bis zweimal so stark, wie bei der einfachen Flamme, also eine schwache Absorption vorhanden. — Anders verhält es sich mit dem Licht der hellen Spectrallinien. Die Natriumlinie verdoppelt ihre Intensität bei geringem Glanz der erzeugenden Flamme. Wächst dieser, so wächst der Unterschied der Intensität gegen 2 erst proportional dem Glanz, dann langsamer, erreicht mit 1,38 ein Minimum, wächst wieder langsam zu einem Maximum 1,45 bei einem 2 bis 3 mal so grofsen Glanz als dem Minimum entspricht und nimmt dann sehr langsam ab, bis bei etwa dem 10 fachen Glanz als der ist, wobei das Minimum stattfindet, die Intensität = 1,35 von der der einfachen Flamme ist. Bei der rothen Doppellinie des Kaliums nähert sich die Intensität, bei Verstärkung der Lichtintensität auf das Siebenfache, dem Werthe 1,46. Bei der rothen Lithiumlinie ist das Minimum 1,32, das Maximum 1,39. Die blaue Strontiumlinie gab das Minimum 1,33, die violette Rubidiumlinie (λ = 4202) gab 1,42 und die violette Calciumlinie 1,25. — Es gilt diefs für Flammen von verschiedener Dicke. Sehr dicke Flammen geben aber die Spectrallinien in der Form von breiten Bändern.

(1) Compt. rend. 86, 878, 1078. — (2) Bezüglich der Intensitätsbestimmung vgl. JB. f. 1877, 175.

Favé (1) hat eine *Erklärung von Farbe, Absorption, Phosphorescenz und Fluorescenz* auf Grund der Annahme gegeben, daſs die kleinsten Theilchen der Materie „constitutive" Schwingungen von der Geschwindigkeit der Aetherschwingungen des Lichtes ausführen. Durch auffallende synchrone oder in einfachen Schwingungsverhältnissen stehende Lichtwellen werden die constitutiven Schwingungen verstärkt und zu selbständiger Erregung von Lichtwellen im umgebenden Aether befähigt (Fluorescenz). Nach Unterbrechung des auffallenden Lichtes können die Körpertheilchen, die im Allgemeinen eine viel gröſsere lebendige Kraft besitzen als die Aethertheilchen, noch einige Zeit eine Bewegung der letzteren unterhalten, bis ihr Vorrath an Energie erschöpft ist (Phosphorescenz). Beim Durchgang von Aetherschwingungen durch ein glühendes Gas werden die synchronen Schwingungen der materiellen Gastheilchen unerheblich verstärkt, während die übrigen Schwingungen ungeschwächt durch den äthererfüllten Zwischenraum durchgehen. Erstere Schwingungen erscheinen deshalb aus dem durchgegangenen Licht fortgenommen, d. h. absorbirt. Wärme- und Lichtschwingungen sind qualitativ nicht von einander verschieden.

E. Lommel (2) hat die *Fluorescenz* vieler Stoffe in Bezug auf Seine früher schon gemachte Eintheilung (3) in drei Klassen untersucht. Die I. Klasse bilden Körper, bei welchen jeder erregungsfähige homogene Lichtstrahl das ganze Fluorescenzspectrum hervorruft. In den folgenden Tabellen bezeichnen in Theilen der Bunsen'schen Spectralskale die Zahlen der zweiten Columne den Theilstrich, bei dem die Fluorescenz im Spectrum beginnt, die dritte Columne die Ausdehnung des Fluorescenzspectrums.

Fluorescenz erster Art:

Chlorophyll	28	26 bis 40
Naphtalinroth	41	27 „ 60
Brasileïn mit Soda	47	29 „ 65

(1) Compt. rend. 86, 92, 289. — (2) Ann. Phys. [2] 3, 113. — (3) JB. f. 1876, 140; f. 1877, 177.

Fluorescenz erster Art:

Purpurin mit Alaun	47	26 bis 68
Safflorcarmin	48	32 „ 69
Eosin	50	28 „ 77
Purpurin, äther. Lösung	55	30 „ 75
Fluoresceïn	59	30 „ 88
Uranglas	75	35 „ 86.

Alle diese Körper zeigen starke Absorptionsstreifen, lebhafte Farben, im festen Zustand Oberflächenfarben und anomale Dispersion; ihr fluorescirendes Spectrum ist überall gleichfarbig. — II. Klasse: Körper, bei welchen jeder erregungsfähige Lichtstrahl nur diejenigen Strahlen des Fluorescenzspectrums hervorruft, welche eine geringere oder höchstens gleich grofse Brechbarkeit besitzen, als er selbst.

Fluorescenz zweiter Art:

Thiomelansäure	31	30 bis 117
Sandarak	34	25 „ 132
Kienrufsauszug mit Schwefelkohlenstoff	37	33 „ 112
„ „ Terpentinöl . .	49	34 „ 120
„ „ Aether . . .	52	35 „ 123
Phosphorsäureäther des Thymols .	53	25 „ 155
Sulfoanthracensäure	63	30 „ 140
Diphenylamin	65	36 „ 113
Malzzucker	68	29 „ 120
Curcumatinctur	69	32 „ 93
Quassiatinctur	71	34 „ 135
Stechapfelsamenauszug	79	34 „ 121
Morin-Thonerdelösung	85	37 „ 106
Sandelholzauszug mit Soda . . .	85	29 „ 120
Guajak	86	33 „ 150
Salpeters. Uran	87	31 „ 97
Farbloses Glas	89	30 „ 130
Anthracen, alkohol. Lösung . .	90	31 „ 160
Schwefels. Chinin	109	32 „ 140
Petroleum	110	33 „ 149
Fraxin	115	32 „ 128
Aesculin	116	35 „ 135
Sulfochloranthracensäure	136	32 „ 150
Dichloranthracen	141	35 „ 158
Flufsspath	142	32 „ 148.

Alle diese Körper zeigen nur eine einseitige Absorption des brechbareren Spectralendes; ihr fluorescirendes Spectrum ist ungleichfarbig mit allmählicher Aenderung des Farbentons und wird erst gleichfarbig von jener Stelle an, wo das Spectrum des Fluorescenzlichtes endigt. — III. Klasse : Körper, deren Fluorescenzspectrum aus zwei Theilen besteht, deren einem die Fluorescenz erster Art, dem anderen die Fluorescenz zweiter Art eigen ist.

Zusammengesetzte Fluorescenz :

Chamäleïngrün	28	28 bis 42; 49 bis 165
Chamäleïnblau	35	28 „ 45; 45 bis 60; 60 bis 150
Orseille	38	30 „ 54; 54 „ 88
Chamäleïnroth	40	30 „ 58; 68 „ 120
Lackmus	44	32 „ 55; 55 „ 79
Fluorasilin	46	30 „ 64; 64 „ 110
Brasilein	47	29 „ 65; 65 „ 80.

Der erste, weniger brechbare Theil des fluorescirenden Spectrums ist in seiner ganzen Ausdehnung gleichfarbig, der brechbarere ist anders gefärbt und zeigt eine allmähliche Aenderung des Farbentons, welcher erst gleichfarbig wird von der Stelle an, wo das Gesammtspectrum des Fluorescenzlichtes aufhört. Diese Körper verhalten sich wie Mischungen aus einer Substanz der ersten mit einer solchen der zweiten Klasse.

Lommel (1) giebt auch eine mathematisch-physikalische *Theorie der Fluorescenz*, welche sowohl die Emissions- und Absorptionserscheinungen, als auch die sämmtlichen von Ihm beobachteten Fluorescenzerscheinungen sehr vollständig erklärt und der sich eine *Theorie der normalen und anomalen Dispersion* (2) und eine solche der Doppelbrechung (3) desselben Verfassers anschliefsen.

H. Dufet (4) hat die *Veränderung des Brechungsindex in isomorphen Salzgemischen* untersucht. Er liefs die isomorphen

(1) Ann. Phys. [2] 3, 251. — (2) Ann. Phys. [2] 3, 339; vgl. JB. f. 1872, 134. — (3) Ann. Phys. [2] 4, 55. — (4) Compt. rend. 86, 881.

Salze schwefels. Magnesia mit 7 Aeq. Wasser und schwefels. Nickel mit 7 Aeq. Wasser, deren Grundgestalt eine gerade rhombische Säule von 91°10′ Säulenwinkel für Nickel und 90°38′ für Magnesia ist, in verschiedenen Proportionen zusammenkrystallisiren und bestimmte jedesmal den mittleren der drei Hauptbrechungsindices. Aus den beiden entsprechenden Indices $n = 1,4554$ des reinen $MgSO_4 + 7 H_2O$ und $n' = 1,4893$ des reinen $NiSO_4 + 7 H_2O$ berechnet sich der Index einer Mischung, die p Aequivalente des ersten auf p' des zweiten enthält, sehr genau nach der Formel :

$$N = \frac{pn + p'n'}{p + p'}.$$

Sie verhalten sich also wie Mischungen indifferenter Flüssigkeiten.

C. S. Hastings (1) hat die *Veränderung der optischen Constanten durch die Temperatur* an Kronglas- und Flintglasprismen bestimmt. Er fand, dafs die Veränderung eines Brechungsindex durch die Formel :

$$k = \alpha + \frac{\beta}{\lambda^2}$$

dargestellt werden kann, wenn λ die Wellenlänge bedeutet. Es zeigte sich, dafs die Veränderung der Dispersion, welche durch das zweite Glied dargestellt wird, ungemein viel gröfser ist, als die durch das erste Glied dargestellte eigentliche Refraction. Die Gröfse von k zeigt, dafs man bei Bestimmungen des Brechungsindex die Temperatur berücksichtigen mufs, wenn man Fehler in der fünften Decimalstelle vermeiden will. — Bei drei Glassorten, wie sie zu Fernrohrobjectiven verwandt werden, fand sich die Temperaturveränderung des Dispersionsvermögens diesem nahezu proportional, so dafs eine Combination solcher Gläser, die bei einer Temperatur achromatisch ist, diese Eigenschaft innerhalb eines mäfsigen Temperaturintervalls behält.

H. C. Sorby (2) lehrt den *Brechungsindex dünner Flüssigkeitsschichten* unter dem Mikroskop bestimmen durch Messung

(1) Sill. Am. J. [3] **15**, 269. — (2) Chem. Soc. J. **32**, 487.

der Veränderung der Bildweite eines durch die Schicht betrachteten Punktes.

Mascart (1) hat die *Brechungsindices einiger Gase und Dämpfe* gegen Luft bestimmt. Um den Einflufs des Druckes zu beseitigen, der bei den neuuntersuchten Körpern viel bedeutender als bei den früher (2) behandelten ist, wurden die Beobachtungen bei möglichst geringen Drucken und bei der Temperatur von 12° angestellt. Die Refraction, d. h. der 1000fache Ueberschufs des Brechungscoëfficienten über Eins ergab sich für Chlor = 2,63, Brom = 3,85, Salzsäure = 1,52, Bromwasserstoffsäure = 1,95, Jodwasserstoffsäure = 3,10, Blausäure = 1,49, Schwefelwasserstoff = 2,12, Ammoniak = 1,29, Wasserdampf = 0,88, Einfach-Chlorphosphor = 5,92, Schwefelkohlenstoff = 5,05. Wegen des Druckeinflusses sind die älteren Resultate Dulong's im Allgemeinen etwas gröfser als diese. In einer anschliefsenden Abhandlung giebt Derselbe (3) die analogen Zahlen für eine Reihe organischer Verbindungen.

Gas	Formel	Refraction	Siedepunkt
Sumpfgas	CH_4	1,51	—
Chlormethyl . . .	CH_3Cl	2,96	—
Brommethyl . . .	CH_3Br	3,28	8°
Jodmethyl . . .	CH_3J	4,33	43,5
Cyanmethyl . . .	CH_3Cy	2,64	82
Chloroform . . .	$CHCl_3$	4,98	61
Vierf.-Chlorkohlenst.	CCl_4	6,05	77
Methylessigäther	CH_3O, C_2H_3O	3,87	57
Methylalkohol . .	CH_4O	2,12	69
Methyläther . . .	C_2H_6O	3,03	—
Oelbildendes Gas .	C_2H_4	2,46	—
Chloräthyl . . .	C_2H_5Cl	4,01	15,5
Bromäthyl . . .	C_2H_5Br	4,16	18
Jodäthyl	C_2H_5J	5,47	72
Dichloräthylen . .	$C_2H_4Cl_2$	4,82	85

(1) Compt. rend. 86, 321. — (2) JB. f. 1874, 148. — (3) Compt. rend. 86, 1182.

Gas	Formel	Refraction	Siedepunkt
Ameisensäureäther .	$C_2H_5CO_2H$	4,05	54
Essigäther	$C_2H_5, C_2H_3O_2$	4,79	74
Alkohol	C_2H_6O	3,01	—
Aether	$C_4H_{10}O$	5,25	—
Aldehyd	C_2H_4O	2,76	—
Aceton	C_3H_6O	3,74	57
Acetylen	C_2H_2	2,075	—
Allylen	C_3H_4	4,04	—
Chlorallyl	C_3H_5Cl	4,91	45
Propylen	C_3H_6	3,81	—
Amylen	C_5H_{10}	5,76	40
Amylenwasserstoff .	C_5H_{12}	5,82	30
Benzol	C_6H_6	6,20	79,5.

Die Refraction von zusammengesetzten Gasen ist in der Regel geringer, als die Summe derjenigen der auf gleiches Volumen bezogenen Bestandtheile. Körper von gleicher Elementarzusammensetzung und gleichem Volumen haben oft, aber nicht immer gleiche Refraction, wie z. B. Methyläther und Aethylalkohol.

W. G. Adams (1) hat der Physical Society in London ein *neues Polariskop* für Beobachtung der Krystallfarben und Bestimmung der Achsenwinkel vorgelegt.

V. v. Lang (2) beschreibt eine für krystalloptische Arbeiten zweckmäfsige *Verbindung des Spectralapparats mit dem Achsenwinkelapparat.*

Derselbe (3) hat die *optischen Constanten des Gypses* bestimmt und für die Fraunhofer'schen Linien *B* bis *G* folgende Hauptbrechungsindices, Winkel *o* der optischen Achsen und Dispersion ϑ der Mittellinie in der Symmetrieebene gefunden :

Linie	α	β	γ	o	ϑ
B	1,517 427	1,526 293	1,527 251	57°18′	0°18′,8
C	518 325	527 217	528 142	57°42′	4,9
D	520 818	529 574	530 483	58° 8′	0,0
E	523 695	532 568	533 552	58° 6′	7,4
F	526 269	535 010	535 994	57°28′	17,9
G	530 875	539 751	540 736	56°13′	46,0.

(1) Chem. News XXV, 271. — (2) Zeitschr. Kryst. I, 492. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) LXXVI, 793.

Der Winkel der optischen Achsen hat also für die Linie D ein Maximum und die Dispersion der Elasticitätsachsen in der Symmetrieebene ist anomal. Der Winkel ϑ hat für die Linie D ein Minimum, das in der letzten Columne = 0 gesetzt ist, so dafs derselbe Winkel für alle anderen Strahlen positiv ist. Die Temperatur variirte bei den verschiedenen Messungen zwischen 16 und 18°.

Matthiefsen (1) hat mittelst des Abbe'schen Refractometers dieselben Constanten für die Natriumlinie am Gyps und am Glimmer bestimmt und gefunden :

Gyps	α = 1,5195	β = 1,5218	γ = 1,5288	
Glimmer	1,5692	1,6049	1,6117	o = 17°47′40″.

R. T. Glazebrook (2) hat die *optischen Constanten des Arragonits* bestimmt. Die drei Hauptbrechungsindices sind 1,68560; 1,68115 und 1,53013. Der Winkel der optischen Achsen = 31°0′0″. Die Fortpflanzung ebener Wellen entsprach mit grofser Genauigkeit der Gleichung der Fresnel'schen Wellenoberfläche.

A. Sadebeck (3) hat die *optischen Constanten des Methenylorthophenylendiamins* bestimmt. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an und die Ebene der optischen Achsen liegt in der Ebene der Nebenachsen, die erste Mittellinie ist die *b*-Achse; der Achsenwinkel = 86°45′10″. Die Dispersion ist so, dafs der Winkel der optischen Achsen für rothes Licht kleiner als für violettes ist. Der optische Charakter ist positiv; die Hauptbrechungsverhältnisse für Natriumlicht α = 1,6088, β = 1,6122, γ = 1,6161.

Bertin (4) ruft Seine älteren Beobachtungen (5) über die *optische Structur des Eises* ins Gedächtnifs zurück und bemerkt, dafs das *künstliche* Eis aus einem Aggregat verschieden orientirter Krystalle bestehe und deshalb in Stücken nicht die Farbenringe einachsiger Krystalle im polarisirten Licht zeige. Dasselbe

(1) Ann. Phys. Beibl. [illegible], 405 aus Schlömilch, Zeitschr. f. Mathematik u. Physik [illegible], 187. — (2) Lond. R. Soc. Proc. [illegible], 496. — (3) Ann. Phys. [2] 5, 572. — (4) Ann. chim. phys. [5] 12, 283. — (5) JB. f. 1863, 148; f. 1864, 125.

zeigt auch nicht die sechsseitigen Sterne, die man beim Durchleiten eines intensiven Lichtbündels durch eine natürliche Eisscholle auf einem Schirme bemerkt.

A. Bertin (1) macht Mittheilung über die *optischen Eigenschaften von Gelatinblättchen.* Er gofs concentrirte warme Gelatinlösung auf eine vorher mit Ochsengalle abgespülte Glasplatte und erhielt Gelatinblättchen von $^1/_4$ bis $^3/_4$ mm Dicke. Diese zeigten starke Drehung der Polarisationsebene (4° bei 1 mm Dicke) und ziemlich bedeutende negative Doppelbrechung. Gummi und Dextrin zeigen positive Doppelbrechung. Die Erscheinungen rühren bei der Gelatine von Zusammenziehung, beim Gummi vom Aufblähen beim Erkalten her.

A. Hurion (2) veröffentlicht Untersuchungen über die *anomale Dispersion.* Zuerst bestimmte Er die Dispersion des Joddampfes für die rothen und für die violetten Linien des zwischen Cadmiumelektroden überspringenden Inductionsfunkens und fand bei der Dampftemperatur 100° und der äufseren Temperatur 10° den Brechungsindex für Roth $n = 1{,}00205$, für Violett $n = 1{,}00192$; das negative Dispersionsvermögen ist also:

$$\frac{n'-1}{n-1} = 0{,}06,$$

also ungefähr so grofs wie das positive des Glases. Für Jodlösung (0,2 Proc. Jod in Schwefelkohlenstoff) ergab sich der für das feste Jod berechnete Brechungsindex für die Linie $C = 2{,}074$, für $G = 1{,}982$, das Dispersionsvermögen $= 0{,}08$. Ferner wurden untersucht: eine alkoholische Anilinblaulösung, eine concentrirte und eine aus dieser durch Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol verdünnte alkoholische Fuchsinlösung und eine wässerige Lösung von übermangans. Kali. Die Resultate sind folgende:

(1) Ann. chim. phys. [5] 15, 129. — (2) Ann. Phys. Beibl. 2, 79 aus Ann. de l'école norm. [2] 6, 367.

	λ	Anilin-blau	Fuchsin conc.	Fuchsin verdünnt	Alkohol	Uebermangans. Kali
Rothe Cadmiumlinie	0,644	1,373	1,377	1,372	1,364	1,340
Grüne Thalliumlinie	0,534	—	1,382	1,376	1,365	1,345
Grüne Cadmiumlinie	0,515	—	—	—	—	1,342
Blaue „	0,468	1,369	—	—	—	—
Violette „	0,441	1,374	1,366	1,370	1,371	1,346.

Die Zahlen beim übermangans. Kali stimmen mit denen von Kundt (1) gut überein.

Thollon (2) giebt Beschreibung und Theorie eines neuen *geradsichtigen Spectroskops* von bedeutender Leistungsfähigkeit.

A. S. Herschel (3) empfiehlt eine bequeme *Skala für Taschenspectroskope*.

B. Hasselberg (4) hat eine *Umrechnung der Kirchhoff'schen Spectralskala auf Wellenlängen* vorgenommen und eine Reductionstafel beigefügt, welche praktisch sehr brauchbar ist und Resultate liefert, die sich den Ångström'schen Bestimmungen sehr genau anschließen.

L. Pfaundler (5) hat mit Anwendung des Doppler'schen Princips auf die fortschreitende Bewegung der Gasmoleküle die *Verbreiterung der Spectrallinien* berechnet. Bei der Annahme, daß alle Moleküle gleiche Geschwindigkeit besitzen, berechnet Er für die Linie F bei der Funkentemperatur $= 5000^0$ eine Verbreiterung von $^1/_{24}$ des Abstandes der beiden D-Linien, die mittelst des Reversionsspectroskops meßbar wäre.

J. Rand Capron (6) hat ein Buch mit 136 autotypirten *Spectralbildern* veröffentlicht, wovon 50 verschiedenen Gasen, die übrigen wesentlich Metallen angehören. Die Dimensionen der Bilder sind möglichst denen im Werk von Lecoq de Boisbaudran (7) angepaßt und für den praktischen Spectralanalytiker sehr brauchbar.

(1) JB. f. 1872, 155. — (2) Compt. rend. 86, 329, 595. — (3) Ann. Phys. Beibl. 2, 560 aus Nature 18, 300. — (4) N. Petersb. Acad. Bull. 25, 131. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 76, 852. — (6) Photographed Spectra. London, Spon 1877; angezeigt Ann. Phys. Beibl. 2, 414. — (7) JB. f. 1874, 152.

H. W. Vogel (1) hat im *Spectrum der Schiefsbaumwolle*, das schon Lohse (2) beschrieben hat, vorzugsweise die Linien des Chlorcalciumspectrums erkannt, welche daher rühren, dafs man zum Auswaschen der Pyroxyline gern kalkhaltige Wässer anwendet.

A. Schuster (3) hat die *Spectren des Sauerstoffs* beobachtet. Er vermied besonders sorgfältig die Verunreinigung durch Kohlenoxyd, das in den meisten mit Sauerstoff erfüllten Geifsler'schen Röhren vorhanden ist. Es liefsen sich deutlich vier Spectra unterscheiden: 1. ein continuirliches bei der niedrigsten Temperatur, wobei der Sauerstoff leuchtend wird. Dieses darf nicht verwechselt werden mit dem continuirlichen Spectrum, das bei hohem Druck den Hintergrund des Linienspectrums bildet. 2. Das elementare Linienspectrum entsteht, wenn ein starker Funken bei Atmosphärendruck durch Sauerstoff geht und kann durch Einfügung einer Leydener Flasche bei jedem Druck erhalten werden. Einige der Linien sind von Thalén gemessen worden, andere fehlen bei ihm. 3. Das zusammengesetzte (compound) Linienspectrum ist das von Plücker und von Wüllner (4) beschriebene mit vier Linien, einer in Roth, zweien in Grün und einer in Blau. Es erscheint bei fortschreitender Verdünnung zuerst im capillaren Theil der Röhre, sogleich nachdem das continuirliche Spectrum verschwunden ist. Einschalten einer Leydener Flasche wandelt es sofort in das elementare Linienspectrum um. 4. Das Spectrum des negativen Pols, welches schon Wüllner (5) richtig charakterisirt hat.

J. N. Lockyer (6) legt Seine spectralanalytischen Erfahrungen bezüglich der *Hypothese, dafs die sogenannten Elemente zusammengesetzte Körper seien,* dar. Seine Vergleichungen haben Ihn zu dem Ergebnifs geführt, dafs identische Linien in verschiedenen Spectren nicht ausschliefslich auf Verunreinigungen des einen Stoffs durch den andern zurückgeführt werden können,

(1) Ann. Phys. [2] 8, 615. — (2) JB. f. 1873, 151. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 27, 383. — (4) JB. f. 1868, 125; f. 1869, 178. — (5) JB. f. 1872, 144. — (6) Lond. R. Soc. Proc. 28, 157.

dafs dagegen die früher schon von Ihm verfolgten (1) Aenderungen der Spectren von Verbindungen mit fortschreitender Dissociation bei Temperaturerhöhung einen ganz gleichen Verlauf darbieten, wie die aufeinander folgenden Aenderungen der Spectren einiger Elemente. Man denke sich vier Oefen A, B, C, D von sehr verschiedener Temperatur, A mit der höchsten, D mit der tiefsten Temperatur. In A glühe ein Körper α, dessen Spectrum der Einfachheit halber als aus einer einzigen hellen Linie bestehend angenommen werde. Der Körper sei im Stande, bei der niedrigeren Temperatur des Ofens B mit sich selbst oder einem anderen Körper eine Verbindung β zu bilden. Im Ofen B soll dieser zusammengesetzte Körper allein glühen. Sein Spectrum ist dann von dem in A verschieden und möge aus zwei Linien bestehen. Im Ofen C kann bei noch niedrigerer Temperatur eine höhere Verbindungsstufe γ bestehen mit einem complicirteren Spectrum von z. B. drei Linien und endlich in D ein noch complicirterer Körper δ mit vier Spectrallinien. Bringt man nun z. B. den Körper δ in den Ofen A, so werden alle vier Spectren zugleich erscheinen, und zwar werden zuerst die Linien von δ am stärksten auftreten, dann die von γ, dann β und endlich α, welches schliefslich allein übrig bleibt, während die anderen mit fortschreitender Dissociation verschwinden. In den Oefen B, C, D werden aber nicht allein die den Körpern β, bezw. γ, bezw. δ eigenthümlichen Linien γ allein vorhanden sein, sondern da bei jedem Temperaturgrad theilweise Dissociationen stattfinden, so wird im Spectrum von β auch ganz schwach die Linie α zu erkennen sein; im Spectrum von γ die Linien von α und von β. Der bei der niedrigsten Temperatur glühende Körper γ wird also das complicirteste Spectrum besitzen, insofern darin aufser den vier eigenen starken Linien auch noch in abnehmendem Grade der Feinheit die von γ, von β und selbst die von α enthalten sein werden. Ist der Ofen A zwar heifser als B, aber

(1) JB. f. 1873, 152 u. 158 unten.

doch nicht im Stande, β, γ und δ völlig in α zu dissociiren, so werden die Linien dieser Körper auch in schwachem Maafse im Spectrum der Substanzen in A auftreten können und die Spectren der Körper in den vier Oefen werden sich nur durch die relative Intensität der den einzelnen Verbindungen charakteristischen Linien unterscheiden, derart, dafs bei der höchsten Temperatur die dem α eigenthümliche Spectrallinie, bei der niedersten die dem δ eigenthümlichen am stärksten erscheinen. Bei Aenderungen der Temperatur müssen also die Spectrallinien verschiedene Grade der Stärke und relativen Helligkeit durchlaufen. Diese Erscheinung zeigen nun nicht nur die Spectren von Körpern, die als zusammengesetzte bekannt sind, sondern auch mehrere Elemente. Bei Calcium hat Lockyer selbst schon früher diesen Wechsel verfolgt (1), bei Eisen hat Er jetzt ähnliches Verhalten gefunden; das Auftreten der stärker brechbaren Lithiumlinien wird auch nur bei höheren Temperaturen beobachtet, und endlich der Wasserstoff zeigt beim Uebergang von den niedrigsten zu den höchsten Temperaturen einen ganz entsprechenden Intensitätswechsel seiner Linien, wie in der Abhandlung an der Hand von Zeichnungen ausführlich dargelegt wird.

E. Wiedemann (2) hat die *Natur der Spectren* durch theoretische, auf die kinetische Gastheorie gestützte Betrachtungen über die möglichen Bewegungsarten der Gasmoleküle zu erklären gesucht. Um zu entscheiden, ob der elektrische Funke die Lichtphänomene in verdünnten Gasen allein durch eine Temperaturerhöhung hervorruft, oder ob er auf verschiedene Körper in verschiedener Weise einwirkt, wurden die *Spectra gemischter Gase* untersucht. Es ergab sich, dafs bei Mischungen von Quecksilber- oder Natriumdampf einerseits mit Wasserstoff oder Stickstoff andererseits unter Drucken von 10 bis 100 mm bei niedriger Temperatur vorwiegend die Linien des Wasserstoffs bezw. Stickstoffs auftreten, während bei Temperatur-

(1) JB. f. 1876, 144. — (2) Ann. Phys. [2] 5, 500; Compt. rend. 87, 866, mit Berichtigung daselbst 921.

erhöhung diese nach und nach ganz verschwinden und den Quecksilber- bezw. Natriumlinien ausschliefslich das Feld überlassen, so dafs wahrscheinlich die Ueberführung der Elektricität von einem Theilchen zum anderen bei verschiedenen Stoffen in verschiedener Weise erfolgt.

G. Ciamician (1) hat die *Spectren der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen* verglichen. Er wandte den Fulgurator von Delachanal (2) an und bei allen Versuchen denselben Inductionsapparat, um gleicher Temperatur sicher zu sein, die bei A. Mitscherlich's (3) und Diacon's (4) Untersuchungen nicht vorhanden war. Er findet in Seinen Beobachtungen Bestätigung des Satzes, dafs den freien Atomen Linienspectra, den Molekülen Bandenspectra zukommen. Die Hauptbedingung für das Zustandekommen glänzender Verbindungsspectren ist die, dafs sich im Molekül der Verbindung beide Bestandtheile das Gleichgewicht halten, wie im Strontium- und Calciumoxyd. Herrscht ein Bestandtheil stark vor, so bestimmt dieser mehr die Natur des Spectrums. Nicht flüchtige Verbindungen liefern continuirliche Spectren. — Aus den der Abhandlung beigefügten Abbildungen der Spectren von 31 Elementen folgert Ciamician, dafs bei chemisch verwandten Elementen die Spectrallinien sich entweder einzeln oder gruppenweise entsprechen. Danach hat jede natürliche Gruppe von Elementen ihr eigenes Spectrum, welches bei den einzelnen Gliedern der Gruppe nur dadurch verschieden erscheint, dafs die homologen Linien oder Liniengruppen nach der einen oder nach der anderen Seite hin verschoben erscheinen und dafs mitunter gewisse Linien oder Gruppen in die unsichtbaren Theile des Spectrums zurücktreten. Eine Zunahme der Wellenlänge homologer Linien bei verwandten Elementen soll einer „gröfseren Intensität der chemischen lebendigen Kraft dieser Elemente“ entsprechen. Die 31 Elemente gruppiren sich in dem ange-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 76, 499. — (2) JB. f. 1875, 121. — (3) JB. f. 1862, 31; f. 1864, 112. — (4) JB. f. 1863, 111; f. 1865, 87.

deuteten Sinne folgendermaßsen : Cs, Rb, K, Na; Ba, Sr, Ca, Mg; Cd, Zn; Li, Th, Bi, Pb; Fe, Co, Ni; Mn, Cr; Hg, Ag, Cu; Pt, Pd, Au; Cl, Br, J; P, As, Sb. — Auch bei Verbindungen chemisch verwandter Elemente entsprechen sich die Verbindungsbänder sehr oft. Die Verbindungen des Baryums mit den Halogenen haben je zwei homologe Bänder, die Verbindungen des Strontiums mit Chlor und Brom haben fünf homologe Bänder, Chlorcalcium und Bromcalcium sogar sechs; Strontiumoxyd und Calciumoxyd haben vier homologe. Aehnliche Analogieen zeigen sich bei den Oxyden von Chrom und Mangan und den Chloriden von Pt, Pd und Au. — Bei Zink und Cadmium scheinen die Differenzen der Wellenlängen homologer Linien einfache Vielfache einer und derselben Zahl zu sein; ähnlich bei Cu, Ag, Hg. — Die von Lecoq de Boisbaudran (1) aufgestellten Beziehungen hat Ciamician nicht bestätigt gefunden.

G. Ciamician (2) hat auch den *Einfluſs des Drucks und der Temperatur auf die Spectren von Gasen und Dämpfen* verfolgt und theilt folgende vorläufigen Resultate mit. Im Spectrum der drei *Halogene* erscheinen bei Druckerhöhung die Linien verwaschen und es tritt ein continuirlich erleuchteter Hintergrund auf. Gewisse Linien im rothen Feld bei Chlor und Jod behalten stets ihre volle Schärfe und Feinheit. Die Aenderungen der relativen Intensität der Spectrallinien bei verschiedenen Drucken sind bei den drei Stoffen sehr verschieden. Das *Schwefel*spectrum wird durch Druck nur insofern geändert, als im Roth ein continuirlicher Hintergrund auftritt. *Phosphor* und *Arsen* zeigen sich gegen Druck unempfindlich. Bei Arsen wurde bei mäſsigem Druck und ohne Leydener Flasche ein nahezu continuirliches Spectrum erster Ordnung bemerkt, das durch Vermehrung der Dichte oder Einschaltung der Flasche dem Linienspectrum zweiter Ordnung Platz macht. Bei den Metallen

(1) JB. f. 1870, 181; f. 1871, 170. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 839.

treten bandartige Verbreiterungen der Spectrallinien auf. Beim *Quecksilber* ist namentlich die Verbreiterung der grünen und der violetten Linie auffallend. Beim *Natrium* wurde die sehr beträchtliche Verbreiterung nur an dem umgekehrten *D*-Linienpaar beobachtet, welches bei Druckerhöhung in ein einziges dunkles Band verschmilzt.

W. R. Grove (1) hat die *Spectren der Entladung in* Geifsler'*schen Röhren* untersucht und bei sorgfältiger Vergleichung gefunden, dafs die Spectren des blauen Glimmlichtes um die negative Elektrode und des carminrothen positiven Lichtes, wenn auch auf den ersten Blick sehr verschieden, doch ganz ähnliche Structur haben. Er vermuthet, dafs die Verschiedenheit von einer elektrischen Polarität herrührt, die den Gasmolekülen, wenn sie dieselben auch nicht wirklich zersetzt, doch etwas wie eine chemische Polarität ertheilt.

Paalzow (2) hat das *Sauerstoffspectrum* in Röhren mit Elektroden von concentrirter Schwefelsäure beobachtet und bis zu Drucken von 200 mm immer nur ein einziges Spectrum von fünf hellen Linien von den Wellenlängen 602, 558,2, 519, 481, 453 Milliontel Millimeter bemerkt, welche sämmtlich scharf nach der rothen und verwaschen nach der violetten Seite sind. Das Spectrum an beiden Polen fand Er gleich, wie auch beim Wasserstoff und Stickstoff, der nur eine Verstärkung von zwei seiner Linien zeigt.

R. Meldola (3) erklärt das von H. Draper (4) constatirte *Vorkommen heller Sauerstofflinien im Sonnenspectrum* durch das Emporreichen des Sauerstoffs in die äufsersten Regionen der Chromosphäre, wo die Temperatur schon hinlänglich tief ist, um eine Verbindung der in den tieferen Schichten völlig dissociirten Gase, namentlich Sauerstoff und Wasserstoff, zu gestatten. Durch diesen Procefs werde aber neue Temperaturerhöhung und Lichtentwicklung bedingt und es würden die aus

(1) Lond. R. Soc. Proc. **28**, 181. — (2) Berl. Acad. Ber. 1878, 706. — (3) Sill. Am. J. [3] **16**, 290; Phil. Mag. [5] **6**, 50. — (4) JB. f. 1877, 188.

der tiefer liegenden umkehrenden Schicht austretenden, durch Absorption geschwächten Strahlen des Sauerstoffs neu verstärkt, während die viel kräftiger absorbirten Wasserstofflinien eine verhältnifsmäfsig geringere Lichtzunahme erführen und deshalb nicht als helle, sondern noch immer als dunklere Linien erschienen. A. Schuster (1) findet die hellen Linien, die mit denen seines Compound-Spectrums (2) zusammenfallen, erklärlich, wenn man annimmt, dafs an einer Stelle zwischen der Photosphäre und der umkehrenden Schicht die Temperatur gerade die zur Umwandlung des Linienspectrums des Sauerstoffs in das Compound-Spectrum erforderliche sei.

K. Vierordt (3) hat für Seinen Apparat zur *quantitativen Spectralanalyse* (4) den Einflufs der Verschmälerung des Eintrittsspaltes auf Farbenton und Helligkeit untersucht und ohne alle praktische Bedeutung gefunden. Sodann hat Er eine experimentelle Bestimmung der Fehlergröfse der Lichtstärkemessungen mittelst der Verengerung der einen Hälfte des Eintrittsspaltes vorgenommen und Verfahrungsweisen angegeben, wie die sehr geringen Fehler vollständig corrigirt werden können.

P. Glan (5) hat den *Einflufs der Dichte eines Körpers auf die Menge des von ihm absorbirten Lichtes* zu bestimmen gesucht, indem Er über die absorbirenden Substanzen in concentrirter Lösung eine Schicht des Lösungsmittels brachte und die Absorption erst im unvermischten, dann im gemischten Zustand beider Mengen bestimmte. Es ergab sich, dafs ein sehr geringer Einflufs der Dichte bemerklich war und zwar nehmen beim schwefels. Kupferoxyd die Schwächungscoëfficienten im Spectrum von Roth nach Blau ab, bei den Lösungen von saurem chroms. Kali, von Jod in absolutem Alkohol und Jod in Schwefelkohlenstoff nehmen sie von Roth bis Blau zu. Beim schwefels. Kupferoxyd sind die Schwächungscoëfficienten in der Mischung etwas

(1) Ann. Phys. Beibl. [illegible], 90 aus Nature 17, 148. — (2) S. oben S. 170. — (3) Ann. Phys. [2] 3, 357. — (4) JB. f. 1870, 171; f. 1871, 189. — (5) Ann. Phys. [2] 3, 54.

kleiner, bei den drei anderen Lösungen etwas größer als die der ungemischten Körper.

A. Kundt (1) hat den *Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorptionsspectren gelöster absorbirender Medien* von Neuem untersucht. Als absorbirende Substanzen benutzte Er Chlorophyll, Anilingrün, Cyanin, Fuchsin, Chinizarin, Eigelb; als Lösungsmittel Alkohol, Aether, Aceton, Wasser, Methylalkohol, Amylalkohol, Benzol, Toluol, Ligroïn, Chloroform, Cassiaöl, Schwefelkohlenstoff. Die Resultate veranlaßten Ihn, die früher aufgestellte Regel (2) folgendermaßen zu modificiren : Hat ein farbloses Lösungsmittel ein beträchtlich größeres Brechungs- und Dispersionsvermögen als ein anderes, so liegen die Absorptionsstreifen einer in den Medien gelösten Substanz bei Anwendung des ersten Mittels dem rothen Ende des Spectrums näher, als bei Benutzung des zweiten.

F. Claes (3) hat die *Veränderlichkeit der Lage der Absorptionsstreifen* von Chlorophyll, Cyanin, Chinizarin, Fuchsin, Eosin, Magdalaroth und verschiedenen Didymsalzen bei Lösung in verschiedenen Lösungsmitteln : Wasser, Aether, Alkohol, Terpentinöl, Benzol, Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff untersucht und hierbei die Kundt'sche Regel selbst in ihrer modificirten Form nicht bewährt gefunden. Er stellt eine minder einfache Regel für die Abhängigkeit in Gestalt einer Formel auf und faßt das Schlußresultat in die zwei Sätze : Für unendlich dünne Lösungen einer Substanz mit Absorptionstreifen kann 1. die Lage der Streifen beträchtlich variiren und 2. ist ein Absorptionsstreifen in absoluter Weise durch diejenige Wellenlänge charakterisirt, die ihm bei der Lösung im dispersionsfreien Lösungsmittel zukommen würde.

H. W. Vogel (4) hat die *Verschiedenheit der Absorptionsspectren der Körper im festen und gelösten Zustand* erforscht und ist zu folgenden Resultaten gelangt. 1. Zwischen den Spec-

(1) Ann. Phys. [2] 4, 34 aus den Sitzungsber. der Königl. Bayr. Acad. vom 7. Juli 1877. — (2) JB. f. 1874, 161. — (3) Ann. Phys. [2] 3, 389. — (4) Ber. 1878, 622, 913, 1363; Berl. Acad. Ber. 1878, 409.

tren, die ein Körper im festen, flüssigen (oder gelösten) und gasförmigen Zustande giebt, existiren meist sehr erhebliche Unterschiede. Charakteristische Streifen, welche sich bei einem Aggregatzustande zeigen, finden sich bei dem andern entweder nicht (z. B. bei Chromalaun, Chlorkobalt, Jod, Brom, Fuchsin, Naphtalinroth, Indigo, Cyanin, Anilinblau, Methylviolett, Eosin, Carmin, Purpurin, Alizarin, Santalin), oder in merklich veränderter Lage, bezw. in merklich veränderter Intensität wieder (z. B. bei Urannitrat, Kaliumpermanganat, Untersalpetersäure, Alcannaroth). Dieselbe Absorption im festen wie im gelösten Zustand zeigen Kupfervitriol und Chlorophyll. 2. Die Spectren, welche ein und derselbe Körper in verschiedenen Lösungsmitteln giebt, unterscheiden sich in manchen Fällen nicht (z. B. Purpurin in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, Aldehydgrün in Wasser und Alkohol, Methylviolett und Indigschwefelsäure in Wasser und Amylalkohol), in anderen nur durch die Lage der Streifen (z. B. blaues Kobaltchlorid, Fuchsin, Corallin, Eosin und Jodgrün in Wasser und Alkohol), in anderen Fällen aber durch die totale Verschiedenheit ihres Charakters, so dafs die Spectren keinerlei Uebereinstimmung zeigen (Beispiele : Jod in Schwefelkohlenstoff und Alkohol, Naphtalinroth, Anilinblau, Purpurin, Hämatoxylin, Brasilin in Wasser und Alkohol). 3. Bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel rücken manchmal die Absorptionsstreifen in dem stärker zerstreuenden Lösungsmittel nach dem violetten Ende hin (z. B. bei Urannitrat in Wasser und Alkohol, blauem Chlorkobalt in Wasser und Alkohol), in anderen Fällen zeigt sich ihre Lage in verschiedenen Medien unverändert (Beispiele : Untersalpetersäure in Luft und Benzol, Indigschwefelsäure und Methylviolett in Wasser und Amylalkohol, Aldehydgrün in Wasser und Alkohol, Purpurin in Schwefelkohlenstoff und Alkohol). In einigen Fällen beobachtet man eine sehr starke Verrückung im Sinne der Kundt'schen Regel (1), in anderen für dieselbe Spectralregion eine sehr geringe, je nach der Natur des Farb-

(1) JB. f. 1874, 161.

stoffs (Beispiele : Corallin und Fuchsin). Manche Streifen zeigen in verschiedenen Medien dieselbe oder nahezu dieselbe Lage, während andere, gleichzeitig sichtbare verschoben sind (z. B. Urannitrat in Alkohol und Wasser, Kobaltoxyd im Glase und im Wasser, salpeters. Uranoxydul in neutraler und oxals. Lösung und Chlorophyll in Alkohol und Aether). 4. Die Lage der Absorptionsbanden in den Spectren fester und gelöster Körper kann nur ausnahmsweise als charakteristisch für den betreffenden Körper gelten. Total verschiedene Körper zeigen Absorptionsbanden in genau derselben Lage (z. B. festes Urannitrat und übermangans. Kali im Blau, Naphtalinroth und Corallin im Gelb, Indigo, Anilinblau und Cyanin im Orange, Aldehydgrün und Malachitgrün im Orange). Sehr nahe stehende Körper zeigen unter gleichen Verhältnissen auffällige Verschiedenheiten in der Lage ihrer Streifen (feste Uransalze nach Morton und Bolton (1)). 5. Der für Absorptionsspectren von Moser (2) aufgestellte Satz : jeder Körper habe sein eigenes Spectrum, ist nur unter grofsen Einschränkungen zulässig, wie vor Allem die Existenz polychroïtischer Substanzen zeigt, die in verschiedenen Richtungen durchblickt verschiedene Spectra zeigen. — Die *Absorptionsspectralanalyse* mufs also weniger auf die Erkennung der Lage der Absorptionsstreifen eines Körpers, sondern vielmehr auf die Wandlungen der Spectren desselben Körpers unter dem Einflufs verschiedener Lösungsmittel und Reagentien fufsen. So geben Cyanin- und Anilinblau in Alkohol gelöst ein sehr ähnliches Spectrum, in Wasser gelöst ein total verschiedenes; die Oxyhämoglobinstreifen verschwinden mit reducirenden Agentien, die ähnlich liegenden Carminstreifen nicht; der Streifen des Brasilins verschwindet mit Essigsäure, der des Fuchsins nicht. Die bekannten charakteristischen Alizarinstreifen treten nur in alkoholischer Lösung beim Versetzen mit Kali auf u. s. w. Bei Existenz mehrerer Absorptionsstreifen ist ihre Lage charak-

(1) JB. f. 1873, 158. — (2) JB. f. 1877, 183; zwischen Moser und Vogel knüpft sich hieran eine Discussion Ber. 1878, 1416, 1562.

teristischer für die Erkennung des Körpers, kann aber auch hier trügen, weshalb auch in diesem Falle die Wandlungen unter dem Einflufs derselben Reagentien zu Rathe zu ziehen sind.

Auch F. v. Lepel (1) hat eine Anzahl von Farbstoffen auf die *Aenderung der Absorptionsspectren in verschiedenen Lösungsmitteln* geprüft. Er benutzte als Lösungsmittel Essigsäure, Ammoniak und die neutralen Flüssigkeiten Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und machte die Körper, die sich theilweise nicht in allen direct lösen, durch Zusatz von einigen Tropfen absoluten Alkohols löslich. Folgende Farbstoffe wurden untersucht: Safranin, Scharlach, Methylviolett, Eosin, Guernseyblau, Dahlia oder Hofmanns-Violett, Carmin, Rothholz, Blauholz, Sandelholz, Curcuma, Alizarin (2). Bei den meisten derselben finden sich ähnliche Wandlungen wie sie auch Vogel constatirt hat, theils im Sinne der Kundt'schen Regel, theils nicht. Nur Guernsey-Blau und Dahlia bewahren in allen Lösungsmitteln die Lage ihres charakteristischen Absorptionsstreifens.

J. Landauer (3) hat die *Wandlungen des Absorptionsspectrums des Safranins* verfolgt, welche eintreten, wenn die Lösungen seiner Salze auf Zusatz von concentrirten Säuren von Roth in Violett, Indigoblau, Blaugrün und Smaragdgrün übergehen. Er ist geneigt den Grund in Bildung von Hydraten zu suchen, deren wahrscheinlich neben dem wasserfreien Salz zwei bestehen. Die Salze mit verschiedenen Säuren, das Sulfat, Nitrat, Chlorhydrat, Oxalat, Tartarat, Pikrat zeigen keinen Unterschied. Die an sich färbende Pikrinsäure ist im Salz spectroskopisch nicht zu erkennen.

H. Burger (4) hat *spectroskopische Untersuchungen über die Constitution von Lösungen* begonnen, um die auffallenden Aenderungen der Absorptionsspectren von Gemischen absorbirender Lösungen, die Melde (5) beobachtet hat, auf chemische Veränderungen zurückzuführen. Bisher hat Er nur den Apparat

(1) Ber. 1878, 1146. — (2) Ueber Purpurin siehe JB. f. 1876, 998; f. 1877, 588. — (3) Ber. 1878, 1772. — (4) Ber. 1878, 1876. — (5) JB. f. 1865, 85.

beschrieben, vermittelst dessen Er die Lösungen einmal gemischt und dann in getrennten Röhren hintereinander von den Lichtstrahlen durchlaufen lassen will.

J. Conroy (1) hat das *Spectrum des von übermangansaurem Kali reflectirten Lichtes* untersucht und wie schon E. Wiedemann (2) die Lage der Absorptionsstreifen von der Natur des umgebenden Mediums abhängig gefunden. Wenn das Licht senkrecht zur Einfallsebene polarisirt ist, sind die Streifen deutlicher und rücken, wenn der Einfallswinkel von 50 auf 70° steigt, mehr nach dem violetten Ende des Spectrums hin.

J. L. Soret (3) hat die *Absorption der ultravioletten Strahlen* in verschiedenen Medien untersucht und gefunden, dafs viele farblose Substanzen doch *chroïsch* sind, d. h. einen Theil der gewöhnlich unsichtbaren Strahlen nicht durchlassen. Bei Vergleichung von Quarz, Doppelspath und destillirtem Wasser hat sich ergeben, dafs in dickeren Schichten das letztere bei weitem am durchsichtigsten ist. Meerwasser läfst durch eine Schicht von 1,16 m Dicke alle Strahlen des Spectrums bis *R* hindurch. — Wie für die sichtbaren Strahlen nimmt auch die Absorption der unsichtbaren mit der Dicke zu, der Exstinctionscoëfficient ist aber für verschiedene von verschiedenem Werth. In wässerigen Lösungen ist die Absorption vom Gehalt an Substanz abhängig. Die Säuren und Basen bringen in die Salze ihre Absorptionseigenschaften mit. Folgende Körper geben in Lösung Absorptionsstreifen im Ultraviolett : aufser den schon von Miller und Stokes untersuchten Jodüren, Nitraten und Alkaloïden, die alkalischen Chromate und Dichromate, salpeters. Kali, schwefels. Didym und Cäsium, übermangans. Kali und wässerige Schwefelsäure. Salpetersäure absorbirt die ultravioletten Strahlen merklich schon in 1 mm dicker Schicht.

J. L. Soret (4) hat die *ultravioletten Absorptionsspectren der Erden des Gadolinits* verglichen. Marignac hatte Ihm

(1) Phil. Mag. [5] 6, 454. — (2) JB. f. 1874, 151. — (3) N. Arch. ph. nat. 61, 322; im Ausz. Compt. rend. 86, 708. — (4) N. Arch. ph. nat. 63, 89; im Ausz. Compt. rend. 86, 1062.

folgende Seiner Präparate (1) übergeben : 1) Lösung von Erbiumchlorür $ErCl_3$ + 50 aq, Aequivalent des Oxyds = 129; 2) Lösung von Terbiumchlorür $TrCl_3$ + 50 aq, Aequivalent des Oxyds = 115; 3) salzsaure Lösung der Oxyde, welche voraussichtlich am meisten von einer unbekannten Erde X enthielt, von der Formel $2 RCl_3$ + 50 aq und dem Aequivalent 117 (2). Die drei Lösungen waren frei von Yttrium. Die dritte zeigte im sichtbaren Spectrum die Absorptionsstreifen des Erbins sehr stark. Die abgebildeten Absorptionsspectren der drei Lösungen im ultravioletten Theil zeigen, dafs in der dritten jedenfalls eine neue Erde X vorhanden ist, deren Absorptionsstreifen sich auch in der zweiten in schwächerem Grade finden und in der dritten mit denjenigen des Erbiums combinirt sind. Das Terbium scheint gleich dem Yttrium keine Absorptionen im Ultravioletten zu besitzen.

G. D. Liveing und J. Dewar (3) haben die *Umkehrung der Spectrallinien von Metalldämpfen studirt.* Sie entwickelten die Metalldämpfe in einem fast vertical stehenden unten geschlossenen Flintenlauf, dessen unteres Ende auf etwa 10 Zoll Länge zur Weifsgluth erhitzt wurde, während in den oberen Theil von der Seite her ein langsamer Wasserstoffstrom eingeleitet wurde, der den Metalldampf vor der Berührung mit der Atmosphäre bewahrte. Es wurde mit dem Spectroskop in das obere unverschlossene oder durch ein Glas- oder Glimmerplättchen verschlossene Ende des Laufs hineingesehen und die Absorption der von dem glühenden Eisenboden ausgesandten Lichtstrahlen in der Metalldampfschicht beobachtet. Die Umkehrung der charakteristischen Linien des Thalliums und des Indiums wurden leicht erhalten, die der Lithiumlinie nur dann, wenn Chlorlithium sich in einer Atmosphäre von Kalium und Natrium befand. Beim Natriumdampf wurde das auch von Roscoe und Schuster (4) beobachtete cannelirte Absorptionsspectrum ge-

(1) Siehe im Bericht über anorganische Chemie. — (2) Vgl. wegen der Formeln JB. f. 1874, 260. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 132, 350, 494. — (4) JB. f. 1874, 161.

sehen, dagegen keine der von Lockyer (1) beschriebenen Erscheinungen. Die Absorption dieses Dampfes ist überhaupt eine complicirte und ändert sich mit den verschiedenen Stadien des Versuchs. So lange noch Natriumdampf mit dem Wasserstoff aus dem oberen Theil des Rohrs entweicht, werden alle von dem weifsglühenden Boden des Rohrs ausgehenden Strahlen völlig absorbirt. Die erste Lichterscheinung ist ein schwaches Band im Blau mit der Wellenlänge von etwa 4500 beginnend und ins Violett verlaufend. Dann erscheint ein schmales grünes Band, dessen Lichtmaximum bei etwa 5420 liegt, mit rascher Abtönung nach beiden Seiten. Dieses Band verbreitert sich und wird dann durch einen dunkelen Streifen bei etwa 5510 durchschnitten. Nun erscheint auch rothes Licht, vom Grün durch eine Lücke geschieden, die als eine bedeutende Verbreiterung der *D*-Linien betrachtet werden kann. Auch zwischen Grün und Blau bleibt noch ein breiter dunkler Raum und die Absorptionslinie im Blau wird schärfer. Im nächsten Stadium bildet sich ein cannelirtes Spectrum zwischen Grün und Blau und endlich im Roth aus. Die *D*-Linie wird immer schmäler, die Cannelirungen undeutlicher. Noch bleibt die dunkle Linie im Blau sichtbar. Endlich verschwindet auch diese und die feine *D*-Linie bleibt allein übrig. Das zuerst gesehene blaue und grüne Licht scheint von dem Dampf selbst emittirt zu werden. Die neue Absorptionslinie bei $\lambda = 5510$ ist auch bemerkbar, wenn man eine Gasflamme durch ein horizontal gehaltenes Glasrohr betrachtet, worin etwas Natrium durch einen untergesetzten Bunsenbrenner verflüchtigt wird. Sie findet sich auch im Sonnenspectrum. – Im Kaliumdampf wurde eine Absorptionslinie bei 5730, also von etwas gröfserer Brechbarkeit als die gelbe Doppellinie des leuchtenden Kaliumdampfes gefunden, die ihre entsprechende im directen Spectrum nicht hat. — Von Cäsium und Rubidium, die als Chloride mit Natrium zusammen in Glasröhren eingeschmolzen waren und erhitzt

(1) JB. f. 1874, 162.

wurden, zeigten sich beim Betrachten des Kalklichtes durch das Rohr leicht die Umkehrung der charakteristischen Linien der Flammenspectren und der elektrischen Spectren. — Magnesium, wie es käuflich ist, allein oder in Mischung mit Natrium oder Kalium im Flintenlauf untersucht, zeigte für sich oder höchstens unter Mitwirkung von Wasserstoff folgende Absorptionserscheinungen: 1) Zwei scharfe Linien im Grün, die erste mit der wenigst brechbaren der Gruppe *b* coincidirend, die andere mit $\lambda = 5210$, sind die zuerst und zuletzt sichtbaren; 2) eine mehr oder weniger breite dunkle Linie im Blau, nicht immer deutlich, $\lambda = 4615$, entspricht sehr nahe der hellsten blauen Linie des directen Magnesiumspectrums. Sie ist beim Vorhandensein von Kalium deutlicher; 3) ein Band im Grün, brechbarer als die *b*-Gruppe, mit scharfem Ende nach der rothen Seite hin, woselbst $\lambda = 5140$. Bei Anwesenheit von Kalium- und Natriumdampf erscheinen noch weitere Absorptionen, die den Mischungen eigenthümlich zu sein scheinen. Bei Na mit Mg erscheint eine schlecht begrenzte Absorptionslinie im Grün bei $\lambda = 5300$. Bei K mit Mg erscheinen zwei dunkle Linien im Roth bei 6580 und 6475; bei einer Gelegenheit wurde hierbei auch eine dunkle Linie im Blau ($\lambda = 4820$) gesehen, welche einer der hellen Linien des Inductionsfunkens zwischen Magnesiumelektroden entspricht. — Die dem Magnesiumdampf allein zukommenden Absorptionslinien entsprechen nicht ganz genau den hellen des Inductionsfunkens oder des brennenden Magnesiums, obwohl die Spectren eine gewisse Aehnlichkeit haben. Den Linien 6580 und 6475 bei der Mischung von Kalium und Magnesiumdampf entsprechen genau zwei bisher noch nicht identificirte Linien des Sonnenspectrums. Die Linie bei 5210 läfst sich als helle Linie hervorbringen, wenn man den Inductionsfunken zwischen Magnesiumelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre übergehen läfst; es erscheinen dann auch feine Liniengruppen von der brechbarsten *b*-Linie gegen Blau hin, deren gröfste Helligkeit an der der Absorptionslinie 5140 entsprechenden Stelle liegt.

J. N. Lockyer (1) hat bei Seinen *spectralanalytischen Sonnenbeobachtungen* aufser den bereits früher durch Kirchhoff, Ångström und Thalén zweifellos in der Sonne constatirten Elementen jetzt noch folgende constatirt : Sr (durch 4 Linien) $Pb_{[3]}$ $Cd_{[2]}$ $Ka_{[2]}$ $Ce_{[2]}$ $U_{[3]}$ $V_{[9]}$ $Pd_{[5]}$ $Mo_{[6]}$ $In_{[2]}$ $Li_{[1]}$ $Rb_{[1]}$ $Cs_{[2]}$ $Bi_{[1]}$ $Sn_{[1]}$ $La_{[3]}$ $Gl_{[1]}$ Y oder $Er_{[2]}$. Auch das Vorhandensein von Kohlendampf (2) scheint Ihm jetzt aufser allem Zweifel zu stehen und zwar soll sich derselbe über der Chromosphäre in einer Gegend niedrigerer Temperatur und geringeren Druckes befinden. Lockyer sieht dadurch Seine Vermuthung bestätigt, dafs die äufsere Sonnenatmosphäre mehr metalloïdisch als metallisch sei.

Derselbe (3) hat der Royal Society den ersten Theil Seiner neuen *Karte des Sonnenspectrums* vorgelegt. Auch hat Er (4) in einem Vortrage vor der physikalischen Gesellschaft zu London den neuesten Stand der Untersuchungen über die Chemie der Sonne dargelegt.

J. C. Draper (5) hat die Anwesenheit von *Sauerstoff in der Sonnenatmosphäre* nachgewiesen, indem Er ein Diffractionsspectrum durch Reflexion an der versilberten Oberfläche eines sehr feinen Glasgitters herstellte und zeigte, dafs zahlreiche sehr feine, bisher noch nicht untergebrachte dunkle Linien desselben mit hellen Linien des Sauerstoffs in Geifsler'schen Röhren überstimmten. Solche Linien reichen bis in das Ultraviolett hinein.

A. Cornu (6) hat den *ultravioletten Theil des Sonnenspectrums* genau aufgezeichnet zur Ergänzung von Ångström's Spectre normal du soleil. — Derselbe (7) hat durch die Vergleichung der Hauptgruppen von dunkelen Streifen in dem Ultraviolett mit den Spectren der Metalldämpfe gefunden, dafs die meisten dem Eisen, viele dem Nickel, mehrere dem Calcium, Magnesium und Aluminium angehören. Er glaubt schliefsen zu

(1) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 279; Compt. rend. **86**, 317. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 308. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 409. — (4) Phil. Mag. [5] **6**, 161; N. Arch. ph. nat. **64**, 140. — (5) Sill. Am. J. [3] **16**, 256. — (6) Compt. rend. **86**, 101, 983. — (7) Compt. rend. **86**, 315, 530.

dürfen, dafs die Sonnenatmosphäre hauptsächlich aus Eisendampf, dem in zweiter Linie Nickel und Magnesium hinzutreten, gebildet wird. In abnehmenden Mengen kommt dann Aluminium, Kalium, Wasserstoff, endlich Mangan, Kobalt, Titan, Chrom und Zinn. Die drei erstgenannten Metalle sind also in der Sonnenatmosphäre ungefähr in demselben Mengenverhältnifs enthalten, wie im Meteoreisen. Cornu knüpft hieran verschiedene Speculationen über den magnetischen Zustand der Sonne und der Erde, sowie über einen elektrischen Ursprung der Protuberanzen.

O. Hesse (1) schlägt vor, bei der *Bestimmung des optischen Drehungsvermögens von Flüssigkeiten* immer von der Gewichtsmenge p der activen Substanz auszugehen, die in einem gegebenen Volumen v vorhanden sei, weil, im Falle der active Körper selbst flüssig ist, $p:v=\delta$ sein spec. Gewicht und sein spec. Drehungsvermögen

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l\,\delta}$$

ist, wenn α den Drehungswinkel in einer Flüssigkeitssäule von der Länge l bedeutet. Zur Herstellung des Normalvolumens v schlägt Er Maafsfläschchen vor, die mittelst destillirten Wassers bei 4° geaicht sind. Zur Bezeichnung des durch Lösungsmittel modificirten Drehungsvermögens wird (α) und zur Bezeichnung des begrenzten oder limitirten Drehungsvermögens, dem sich gelöste feste Körper bei zunehmender Concentration nähern, $\textcircled{\alpha}$ vorgeschlagen. Diese Gröfse wird im Allgemeinen für denselben Körper in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden sein und mit der entsprechenden des geschmolzenen Körpers schon um deswillen nicht übereinstimmen, weil bei der Schmelzung molekulare Umlagerungen stattfinden.

J. Joubert (2) hat festgestellt, dafs das *Drehungsvermögen des Quarzes* für die Polarisationsebene beim Natriumlicht von

(1) Ann. Chem. 192, 161; Chem. Centr. 1878, 460. — (2) Compt. rend. 87, 497.

einer Temperatur von — 20 bis 840° stetig von 21,599 auf 25,259° und bis zur höchsten erreichten Temperatur von gegen 1500° noch bis auf 25,420° zunimmt. Man kann diese Eigenschaft zu thermometrischen Messungen benutzen.

L. Sohncke (1) hat dasselbe Drehungsvermögen für alle Farben zwischen 0 und 170° durch die Formel dargestellt gefunden :

$$\varphi = \varphi_0 \{1 + 0{,}000\,099\,9\, t + 0{,}000\,000\,318\, t^2\},$$

wo φ_0 die Drehung bei 0° für dieselbe Farbe bedeutet. Das *Drehungsvermögen des chlors. Natrons* fand Sohncke bei 1 mm Dicke und 21° für die Linien :

$B = 1{,}38°$; $C = 2{,}52$; $D = 3{,}16$; $E = 3{,}96$; $F = 4{,}61$; $G = 5{,}89$; $H = 6{,}86°$.

Bei Temperaturen bis zu 148° wird es durch die Formel $\varphi = \varphi_0\,(1 + 0{,}00061\; t)$ dargestellt.

B. Tollens (2) hat das specifische *Drehungsvermögen des Rohrzuckers* von Neuem bestimmt, um den Grund der Abweichung der von Ihm (3) und von Schmitz (4) gefundenen Zahlen von den früher von de Luynes (5) und von Calderon (6) gefundenen aufzudecken. Es wurde ganz besondere Sorgfalt auf Herstellung chemisch reinen Zuckers verwandt und nur das Polaristrobometer mit Natriumlicht benutzt. Die gefundenen Resultate sind mit den im vorigen Jahre gefundenen fast identisch und geben :

$$[\alpha]^{D}_{19} = 66{,}473.$$

Abney (7) hat die *Photographie des rothen und infrarothen Spectrums* bis zu Wellenlängen von etwa 1200 Milliontel Millimetern erhalten, indem Er das reflectirte Diffractionsspectrum eines sehr engen Metallgitters photographirte. Um die Bromsilberplatten für diese Strahlen empfindlich zu machen, was Er

(1) Ann. Phys. [2] **3**, 516. — (2) Ber. 1878, 1800; Dingl. pol. J. **230**, 498. — (3) JB. f. 1877, 187. — (4) JB. f. 1877, 188. — (5) JB. f. 1875, 181. — (6) JB. f. 1876, 150. — (7) Phil. Mag. [5] **6**, 154 aus Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, April 1878.

schon früher durch Zusatz von Harzen in den Emulsionstrockenplatten theilweise erreicht hatte (1), ging Sein Bestreben dahin, dem Bromsilber ein schwereres Molekül zu geben, das die langsamen Schwingungen der rothen und infrarothen Strahlen aufnehmen könnte. Durch einen nicht beschriebenen Procefs ist es Ihm gelungen, das Molekül, wie Er glaubt, zu verdoppeln. Eine sensitive Schicht dieses Bromsilbers ist blau, eine gewöhnliche orangefarben. Erstere Farbe mufs von einer anderen physikalischen Anordnung der Moleküle herrühren, denn wird die Schicht gerieben, so geht ihre Farbe durch Smaragdgrün in Röthlich über.

Derselbe (2) findet im Einklang mit Chastaing (3), dafs *das wenigst brechbare Ende des Spectrums Oxydation beschleunigend wirkt.* Wenn reines Bromsilber in einer Emulsion mit Collodium auf eine Platte aufgetragen, dem diffusen Licht ausgesetzt und dann in eine Lösung von übermangans. Kali (1 Gran auf 200 Unzen Wasser) Wasserstoffsuperoxyd, doppelt-chroms. Kali, Salpetersäure oder Ozon eingetaucht von dem Spectrum bestrahlt wird, so erhält man von der Linie *D* an bis tief ins Infraroth hinein ein positives Bild des Spectrums, indem hier die Wirkung der vorherigen Exponirung zerstört und das unsichtbare Bild oxydirt wird. Wurden die Schichten in sauerstofffreien Atmosphären (z. B. von Wasserstoff oder Stickstoff) exponirt, so zeigte das Bild keine Spur von Oxydation. Geschah die Exponirung in Lösungen, die sich leicht mit Sauerstoff und mit den Salzbildnern verbinden, so wurde bedeutende Sensibilität erreicht. Bromsilber, das für sich unterhalb *B* unempfindlich war, zeigte sich unter Lösung von schwefligs. Natron empfindlich bis zur Wellenlänge $\lambda = 1200$; Jodsilber in derselben Lösung bis zu einem Punkt zwischen *A* und *a*. Die sogenannte *Solarisation* rührt von der Oxydation des Bildes her, die durch die Lichtstrahlen beschleunigt wird. Es bildet

(1) JB. f. 1876, 155. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 291, 451. — (3) JB. f. 1877, 192; vgl. auch Lea und Vogel, JB. f. 1877, 195, 196.

sich dadurch eine nicht entwickelbare Verbindung. In sauerstoffabsorbirenden Lösungen fällt deshalb die Solarisation weg. Man kann also schliefsen, dafs das ganze Spectrum auf das sensitive Salz reducirend wirkt, dafs das reducirte Product dann oxydirt werden kann, dafs aber in verschiedenen Theilen des Spectrums das Verhältnifs beider Wirkungen verschieden ist.

Silberchlorür und Silberbromür in einer oxydirenden Lösung (z. B. von Wasserstoffsuperoxyd) dem Spectrum ausgesetzt, nehmen rasch die Farbe der auf sie fallenden Strahlen an, im Gelb am wenigsten deutlich.



Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche.

Ira Remsen (1) bedient sich zum Entzünden der mit *Knallgas gefüllten Seifenblasen* eines von der Decke des Zimmers umgekehrt herabhängenden grofsen Trichters, in dessen Mitte ein Gasbrenner angebracht ist. Es ist dann nur nöthig, die Seifenblasen ungefähr senkrecht unter dem Trichter sich von der Pfeife losreifsen zu lassen. Dieselben fangen sich in dem Trichter und kommen ohne weiteres Zuthun in Berührung mit der Flamme.

N. T. Lupton (2) führt das bekannte Vorlesungsexperiment der Verbrennung des *Sauerstoffs in einer Ammoniakgasatmosphäre* in der Weise aus, dafs Er die Röhre, welche den Sauerstoff zuführt, etwa einen Zoll über der starken Ammoniakflüssigkeit münden läfst und die Entzündung des Sauerstoffs durch eine erhitzte Platinspirale, welche bekanntlich in einer Luft und Ammoniak enthaltenden Atmosphäre fortglimmt, herbeiführt.

Nach H. Gilm (3) erhält man eine gleichmäfsig gefärbte prachtvoll grüne *Borsäureflamme,* wenn man die Borsäureätherdämpfe

(1) Ber. 1878, 234. — (2) Chem. News 38, 227. — (3) Ber. 1878, 712.

durch ein engeres Röhrchen in ein weiteres verticales Glasrohr treten läfst und so mit Luft gemischt an der oberen Mündung desselben entzündet. Denselben Erfolg erreicht man auch, wenn man in einen Bunsen'schen Brenner die Aetherdämpfe einleitet. Zum Zweck der Analyse genügt ein Kölbchen, in welches ein oben in eine Spitze ausgezogenes Rohr eingesetzt ist, über welches sich eine weitere Röhre beliebig verschieben läfst. Derselbe Apparat, nur mit Weingeist gespeist, kann auch da, wo Leuchtgas nicht zur Verfügung steht, zur Erzielung einer fast farblosen Flamme für spectralanalytische Versuche benutzt werden.

C. Böttinger (1) veranschaulicht die bei höherer Temperatur stattfindende *Dissociation des Salmiaks* in folgender Weise. In einer schwer schmelzbaren, in einer bestimmten Neigung gegen die Horizontale befindlichen Kugelröhre wird Salmiak verflüchtigt. Das specifisch leichtere Ammoniak entweicht hierbei aus dem nach oben gerichteten Ende der Röhre und kann durch einen dort angebrachten Streifen rothen Lackmuspapiers nachgewiesen werden, während die specifisch schwerere Salzsäure nach unten sinkt und sich durch die Röthung blauen Lackmuspapiers zu erkennen giebt.

Die Versuche von A. Ladenburg (2) über den *absoluten Siedepunkt* sollen im analytischen Theil besprochen werden.

Allgemeines.

J. H. Gladstone und A. Tribe (3) haben die Wirkung Ihrer *Zink-Kupferkette* mit anderen Wasserstoffquellen verglichen und sowohl Ihre als auch die von Andern erhaltenen Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt :

(1) Ber. 1878, 2004. — (2) Ber. 1878, 818. — (3) Chem. News 37, 245; Chem. Soc. J. 33, 306.

Eine wässerige Lösung von	giebt mit				
	Kupfer-Zink	Palladium-Wasserstoff	Platin-Wasserstoff	Kupfer-Wasserstoff	Kohle-Wasserstoff
$KClO_3$	Chlorid	Chlorid	Chlorid	Chlorid	Chlorid
KNO_3	Nitrit und Ammoniak	Nitrit und Ammoniak	Nitrit u. Ammoniak (?)	Nitrit und Ammoniak	ohne Wirkung
$Fe_2(CN)_{12}K_6$	Ferrocyanid	Ferrocyanid	Ferrocyanid		Ferrocyanid
$C_6H_5NO_2$	Anilin	Anilin	Azobenzol		
Indigo	Indigweifs	Indigweifs			
SO_2	Schwefel	Schwefelwasserstoff	Schwefel ?		
As_2O_3	Arsenwasserstoff	Arsen	Arsen		

Sie ziehen aus diesem analogen Verhalten des Kupfer-Zink mit anderen, verdichteten Wasserstoff enthaltenden Körpern den Schlufs, dafs die reducirende Kraft des Zink-Kupferschwamms wohl zum gröfsten Theil von dem durch das fein vertheilte Metall absorbirten Wasserstoff herrühren wird.

H. R. Parsons (1) hat eine den früheren Verwandtschaftstafeln ähnliche Oxydations- und Reductionstabelle construirt, aus welcher sich die gegenseitige Wirkung der meisten anorganischen Säuren zu erkennen giebt.

E. J. Mills und D. Wilson (2) haben die Einwirkung wasserfreier Oxyde, vorläufig *Wolframsäure, Kieselsäure* und *Titansäure auf Kaliumcarbonat* bei hohen Temperaturen näher studirt und aus den in Umsetzung getretenen Quantitäten, resp. aus der entwickelten Kohlensäure eine Gleichung über den chemischen Effect abzuleiten versucht.

C. W. Watts und Ch. A. Bell (3) haben eine neue Methode zur Darstellung besonders höherer *Metallchloride* angegeben. Dieselbe besteht darin, dafs man Dämpfe von Kohlenstofftetrachlorid über die zur Rothgluth erhitzten Oxyde leitet.

(1) Chem. News 38, 227. — (2) Chem. Soc. J. 33, 360; Chem. News 37, 240. — (3) Chem. Soc. J. 33, 442.

Versuche mit *Zinnsäure*, *Titansäure* und *Wolframsäure* angestellt, ergaben ein ganz befriedigendes Resultat. Die beiden ersteren wurden in Chloride, die letztere nur in Oxychlorid verwandelt. Auf Kieselsäure blieb dagegen der Vierfach-Chlorkohlenstoff ohne Wirkung. Statt des theuren Kohlenstofftetrachlorids kann man auch mit demselben Erfolg eine Mischung von Chlor und Kohlensäure, die man vorher über glühende Kohlen geleitet hat, verwenden.

Metalloïde.

D. Tommasi (1) hat eine Abhandlung über die verschiedenen *allotropischen Zustände des Wasserstoffs* veröffentlicht, worin Er nachzuweisen sucht, daſs man die verschiedenen Reductionswirkungen, welche der sogenannte nascirende Wasserstoff, oder der elektrolytische Wasserstoff, oder der im Palladium occludirte Wasserstoff hervorbringe, nicht auf substantiell verschiedene Modificationen des Wasserstoffs zurückzuführen brauche. Er hebt besonders hervor, daſs die Hypothese, die energischere Wirkung des *Wasserstoffs im Statu nascendi* rühre davon her, daſs die aus einer Verbindung abgeschiedenen Wasserstoffatome noch nicht zu Molekülen vereinigt seien, nicht in allen Fällen befriedige, daſs sie namentlich das Factum unerklärt lasse, warum sich der auf verschiedene Weise dargestellte nascirende Wasserstoff auch verschieden verhalte. So könne z. B. nach Cloëz (2) der durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Aluminium, Eisen oder Zink entwickelte Wasserstoff sich mit in der Flüssigkeit suspendirt gehaltenem Schwefel verbinden, die Menge des gebildeten Schwefelwasserstoffs sei aber verschieden; Aluminium gebe am meisten, hierauf komme das Eisen, dann das Zink; so werde das Kaliumchlorat durch Zink und Schwefelsäure, nicht

(1) Monit. scientif. [3] 8, 829. — (2) JB. f. 1858, 78.

aber durch Natriumamalgam zu Chlorür reducirt; so entstehen aus der Dibrombarbitursäure, je nachdem man Zink und Säure, oder Schwefelwasserstoff, oder Jodwasserstoff, oder Natriumamalgam darauf einwirken lasse, vier verschiedene Umwandlungsproducte derselben. Wäre in der That die Wirkung des nascirenden Wasserstoffs auf den atomistischen Zustand desselben zurückzuführen, so müfste er immer, gleichgültig woher er stammte, dieselben Erscheinungen hervorrufen. Er zeigt hierauf, wie man eine diesen Verhältnissen genügende Erklärung dadurch finde, wenn man annehme, die gewöhnlich dem Entstehungszustand des Wasserstoffs zugeschriebenen Reductionen beruhen darauf, dafs noch gleichzeitig Wärmewirkungen stattfinden, welche dem entwickelten Wasserstoff eine gröfsere oder geringere Anzahl von Calorien verleihen. Von den zahlreichen zur Unterstützung dieser Ansicht ausgeführten Experimenten und Bestimmungen mögen nur einige hier erwähnt werden. Die Bildungswärme des Kaliumchlorats beträgt 9760 cal; die des Chlorkaliums 104476 cal. Der Uebergang des Kaliumchlorats in Chlorür absorbirt daher 94716 cal. Der gewöhnliche Wasserstoff kann nun durch seine Verbindung mit den drei Atomen Sauerstoff, die dem Chlorat entzogen werden müssen, die nöthige Menge von Calorien nicht liefern, die Umwandlung findet daher nicht statt. Der aus Zink und Schwefelsäure entwickelte Wasserstoff bringt aber die Reduction zu Stande, weil sich die beim Lösen von Zink oder Zinkoxyd in Schwefelsäure entwickelte Wärme, welche ca. 37000 cal beträgt, addirt und somit jetzt genügend Calorien vorhanden sind, um die Reduction herbeizuführen. Ebenso findet die Reduction statt, wenn man Zink auf gleichzeitig vorhandenes Kupfersulfat, Quecksilbernitrat oder Bleiacetat, oder wenn man Eisen oder Zinn auf Kupfersulfat einwirken läfst, indem bei der Reaction der Metalle auf die Salze eine hinreichende Wärmemenge frei wird. Durch besondere Versuche weist Er noch nach, dafs diese Reduction weder der galvanischen Kette Kupfer-Zink, noch dem Kupfer im Entstehungszustande, noch der Umwandlung dieses entstehenden Kupfers in gewöhnliches Kupfer zugeschrieben werden darf.

— Später hat Er (1) Seine Versuche auch noch auf andere chlors. Salze ausgedehnt und gefunden, daſs auch in den wässerigen Lösungen der *Chlorate von Kupfer*, *Blei*, *Natrium und Baryum* durch Natriumamalgam keine Reduction zu Chlorür erfolge, daſs dagegen Zink und Schwefelsäure eine vollständige, Zink allein eine theilweise Reduction herbeiführe. Beim *Kupferchlorat* wächst die durch Zink allein reducirte Menge mit Zunahme der Temperatur oder auch auf Zusatz von Kupfersulfat. Cadmium, Aluminium und Eisen wirken gleichfalls reducirend auf Kupferchlorat, Aluminium auch auf Bleichlorat. *Quecksilberchlorat* wird weder durch Natriumamalgam noch Zink, Zinn, Aluminium oder Kupfer zu Chlorid reducirt. Auch freie *Chlorsäure* wird von Natriumamalgam nicht reducirt, mit Zink allein betrug der reducirte Antheil nach 100 Stunden 14 Proc., mit Zink und Schwefelsäure wird sie vollständig reducirt.

A. R. Leeds (2) hat eine ausführliche, durch mehrere Nummern der Chemical News sich hindurchziehende Abhandlung über das *Ozon und die Atmosphäre* veröffentlicht. Nachdem Er zunächst Seine während eines Zeitraums von zwei Monaten durch zweimalige tägliche Bestimmungen erhaltenen Resultate und ihre Beziehungen zu anderen meteorologischen Erscheinungen mitgetheilt hat, geht Er zu einer genauen Prüfung der verschiedenen ozonometrischen Methoden über. Er weist hierbei durch genaue Versuche nach, daſs der elektrische Funken allein keine Zersetzung des Jodkaliums herbeiführe, sondern daſs das hier beobachtete Freiwerden von Jod auf eine Bildung von Ozon zurückzuführen sei. Die verschiedenen zur Nachweisung des Ozons dienenden Substanzen (Ozonoskope) theilt Er in fünf Classen: 1) solche, welche von der Zersetzung eines Metalljodids abhängen. Unter diesen ist das Jodkalium das empfindlichste; es hat nur den Uebelstand, daſs die Wirkung des Ozons leicht weiter geht und wieder farbloses Jodat bildet. 2) Solche,

(1) Ber. 1878, 345 (Corresp.). — (2) Chem. News 38, 224, 235, 249, 257.

welche einen Stärkezusatz als Indicator erhalten haben. Hier empfiehlt Er eine Mischung von Jodcadmium und Stärkekleister. 3) Solche, welche auf der Umwandlung eines elektropositiven Elements in ein basisches Oxyd beruhen. Man weist das aus dem Jodkalium freigemachte Kalihydrat entweder durch Lackmus oder Alizarin oder Phenolphtaleïn nach. 4) Solche, welche auf der Oxydation eines Metalls oder einer Metallverbindung und dadurch veranlafster Färbung beruhen (Silber, Mangansulfat, Schwefelblei, Thalliumoxyd u. s. w.). 5) Solche, welche auf der Oxydation organischer Stoffe beruhen und dadurch eine auffallende Färbung veranlassen. Hierher gehört namentlich die Guajaktinctur. Ferner giebt Er eine vergleichende Uebersicht über das Verhalten dieser verschiedenen Ozonoskope, namentlich auch anderen in der Atmosphäre enthaltenen Verbindungen, wie salpetrige Säure, schwefliger Säure, Wasserstoffhyperoxyd gegenüber und theilt schliefslich noch Versuche mit, welche die Einwirkung des Ozons auf die färbenden Bestandtheile der Blumen näher feststellen sollen.

C. W. Kingzett (1) macht dazu die Bemerkung, dafs Leeds bei Seinen Bestimmungen durch die Ozonoskope auch in den gewöhnlich begangenen Fehler verfallen sei, Ozon mit Wasserstoffhyperoxyd, welch letzteres viel reichlicher in der Atmosphäre vorhanden sei, zu verwechseln.

Nach Schöne (2) führt durch *Wasserstoffhyperoxyd* im flüssigen wie gasförmigen Zustand das Thalliumoxydul in ein braunes, in Wasser unlösliches Oxyd über. Die braune Färbung eines mit Thallium imprägnirten Ozonoskops kann daher nicht mehr als ein Beweis für die Anwesenheit von Ozon dienen, da nach Seinen früheren Versuchen das Wasserstoffhyperoxyd beständig in der Atmosphäre vorhanden ist.

G. Vulpius (3) äufsert sich absprechend über einen von Gruner fabricirten sogenannten *Ozonentwickler*.

(1) Chem. News 38, 243. — (2) Bull. soc. chim. [2] 29, 538 (Corresp.). — (3) Arch. Pharm. [3] 12, 534.

M. Berthelot (1) hat Versuche über die *Beständigkeit des Ozons* angestellt, aus denen hervorgeht, dafs die Geschwindigkeit der Zersetzung desselben um so gröfser ist, je reicher das Gas daran ist und wodurch sich auch die Schwierigkeit gewisse Grenzen zu überschreiten erklärt. Es besitzt ferner keinen Endpunkt der Dissociation, was mit Seiner endothermischen Bildung übereinstimmt.

Nach Jeremin (2) löst sich *Ozon* in beträchtlicher Menge in einer wässerigen Oxalsäurelösung auf und kann so beliebig lange aufbewahrt werden. Zum Desinficiren eignet sich die frisch bereitete Lösung weniger als die schon einige Zeit gestandene. Ferner soll sich gasförmiges Ozon besser bei Lichtzutritt als im Dunkeln aufbewahren lassen. Als einen von Ozon nicht angreifbaren Kitt empfiehlt Er eine Mischung von gepulvertem Bimsstein, Paraffin, Wachs und Colophonium; für Substanzen, welche Paraffin angreifen, eine aus Glycerin und Gelatine bereitete Composition.

Em. Schöne (3) hat Seine (4) ausführlichen Experimentaluntersuchungen über *Wasserstoffhyperoxyd* mitzutheilen begonnen. Aufser zahlreichen Literaturangaben und einer Zusammenstellung Seiner früheren Angaben finden sich darin viele neuen Thatsachen. Das zu Seinen Versuchen dienende Wasserstoffhyperoxyd wurde durch Zersetzung von frisch bereitetem Baryumhyperoxydhydrat und verdünnter Schwefelsäure dargestellt; in 100 ccm Lösung waren gewöhnlich 1,2 bis 1,5 g H_2O_2 enthalten; concentrirtere Lösungen wurden durch Verdunsten im Vacuum dargestellt. Die durch Baryt-, Strontian- oder Kalkwasser entstehenden Niederschläge haben die Zusammensetzung MO_2, $8 H_2O$ (5). Die von Berthelot (6) dem Baryumhyperoxydhydrat beigelegte Formel BaO_2, $7 H_2O$ rührt davon her, dafs sich demselben leicht eine Verbindung BaO_2, H_2O_2 beimengt. Beim Behandeln desselben mit Wasser nimmt letzteres nach

(1) Compt. rend. **86**, 76; Ann. chim. phys. [5] **14**, 361. — (2) Ber. 1878, 988 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **29**, 586 (Corresp.). — (3) Ann. Chem. **192**, 257. — (4) JB. f. 1874, 184. — (5) JB. f. 1873, 249. — (6) JB. f. 1877, 88.

einiger Zeit alkalische Reaction an, indem wahrscheinlich großse Mengen Wasser eine Zersetzung in Wasserstoffhyperoxyd und Barythydrat herbeiführen können, ohne daſs sie wieder in Wechselwirkung treten. Läſst man dasselbe längere Zeit unter Wasser stehen, so zersetzt es sich allmählich unter Sauerstoffentwicklung, indem wahrscheinlich die intermediäre Verbindung BaO_2, H_2O_2 entsteht. Dieses letztere bildet sich immer leicht in Krystallen, wenn das Baryumhyperoxyd mit überschüssigem Wasserstoffhyperoxyd, oder eine H_2O_2 haltende Baryumsalzlösung mit Ammoniak versetzt wird. Man erhält besonders auf letzterem Wege deutlich ausgebildete mikroskopische Krystalle, welche dem monoklinen System angehören und gewöhnlich mannigfach gruppirte Säulen (Combination von ∞P und $0P$) sind. Die Verbindung ist sehr unbeständig. Unterhalb 0° läſst sich die Durchsichtigkeit derselben einige Zeit erhalten, bei Zimmertemperatur werden sie sehr bald undurchsichtig und nehmen eine immer gelbere Farbe, wahrscheinlich in Folge der Bildung eines noch höheren Oxyds an, bis endlich Sauerstoff zu entweichen beginnt. Zwischen 50 und 60° geht dieser Zersetzungsproceſs in wenigen Minuten vor sich. Auch mit Calcium- und Strontiumhyperoxyd vereinigt sich Wasserstoffhyperoxyd, nur sind diese Verbindungen noch leichter zersetzbar und daher kaum in reinem Zustand zu erhalten. Die Einwirkung des Baryumhyperoxyds auf Wasserstoffhyperoxyd setzt sich danach aus folgenden drei Reactionen zusammen :

$$\text{I. } BaO_2 + H_2O_2 = BaO_4H_2;$$
$$\text{II. } BaO_4H_2 = BaO_2 + H_2O;$$
$$\text{III. } BaO_2 + H_2O = BaO_2 + H_2O + O.$$

In einer zweiten eben so ausführlichen Abhandlung bespricht Er (1) das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds gegen Alkalien. Er zeigt zunächst, daſs beim Zusammenkommen der Lösungen von Natronhydrat und Wasserstoffhyperoxyd in äquivalenten Mengen und Abdampfen im Vacuum oder auf Zusatz von Alko-

(1) Ann. Chem. 193, 241.

hol die Ausscheidung von krystallisirtem *Natriumhyperoxydhydrat* Na_2O_2, $8H_2O$ (1) erfolgt. Im ersteren Falle (Abdampfen im Vacuum) erscheinen zuerst aus kleinen Kryställchen bestehende Efflorescenzen, welche wahrscheinlich einem Gemenge von Na_2O_2, $8H_2O$ und Na_2O_2, $2H_2O_2$ angehören. Beim schnellen Erhitzen schmelzen die Krystalle des Natriumhyperoxydhydrats unter schäumender Sauerstoffentwicklung und Rücklassung von Natronhydrat; beim Aufbewahren im verschlossenen Gefäfs erleiden sie eine ähnliche, nur allmählicher vor sich gehende Zersetzung und zerfliefsen, indem $2NaOH$, $7H_2O$ entsteht; beim Aufbewahren unter absolutem Alkohol scheinen sie sich besser zu conserviren. Mit überschüssigem Wasserstoffhyperoxyd im Vacuum abgedampft entsteht die Verbindung Na_2O_2, $2H_2O_2 + 4H_2O$ in farblosen, ursprünglich durchsichtigen, aber schnell opak werdenden Krystallen, die sehr leicht in Wasser und Säuren, schwer in starkem Weingeist, gar nicht in absolutem Alkohol löslich sind; sie verwittern an der Luft und verlieren über Schwefelsäure $4H_2O$. Die Zersetzung der wasserfreien Verbindung beginnt erst gegen 62°, nimmt aber mit steigender Temperatur sehr rasch zu. An den Stellen, wo die Gasentwicklung am energischsten auftritt, bemerkt man eine intensive Färbung ins Orangegelbe, die möglicherweise der Bildung eines Tetraoxyds zuzuschreiben ist. *Kaliumhyperoxyd.* Beim Vermischen äquivalenter Mengen Kalihydrat und Wasserstoffhyperoxyd erhält man eine Lösung, die jedenfalls Kaliumhyperoxyd enthält; beim Abdampfen im Vacuum tritt jedoch eine Zersetzung in dem Sinne ein, dafs Kaliumtetroxyd und Kalihydrat entstehen:

$$3K_2O_2 + 6H_2O = K_2O_4 + 4(KOH.H_2O).$$

Beim Abdampfen mit überschüssigem Wasserstoffhyperoxyd beginnt nach einiger Zeit die Abscheidung der festen Verbindung K_2O_2, $2H_2O_2$, welche aufserordentlich unbeständig ist und sich bei allen Temperaturen von — 10 bis + 50° unter Gelbfärbung zersetzt und dabei unter Verlust von Sauerstoff in das oben-

(1) JB. f. 1861, 169; vgl. auch Fairley, JB. f. 1877, 241.

erwähnte Gemenge von Kaliumhyperoxyd und Kalihydrat übergeht. Es ist jedoch wahrscheinlich, dafs der Procefs sich in mehrere Phasen zerlegen läfst. Zuerst tritt eine molekulare Veränderung in dem Sinne ein, dafs die beiden H_2O_2, welche als mit K_2O_2 verbunden betrachtet werden müssen, ihren Sauerstoff zur Oxydation des Kaliumdioxyds zu Tetroxyd abgeben. Das hierbei gebildete Wasser wirkt aber sofort auf das gebildete Tetroxyd, dasselbe in Sauerstoff und Dioxyd zerlegend. Allein das letztere bleibt zumal bei der höheren Temperatur nicht unverändert, sondern zersetzt sich wieder in Tetroxyd und Monoxyd, das sich mit Wasser zu Hydrat verbindet. Bezüglich weiterer theoretischer Schlufsfolgerungen, sowie der Erklärung der bei der Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds mit Alkalien angenommenen sogenannten „Katalyse" (1) mufs auf das Original verwiesen werden.

Zu dieser Erklärung der sogenannten katalytischen Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds durch Alkalien macht E. Drechsel (2) die Bemerkung, dafs aus diesem von Schöne angenommenen Kreisprocefs hervorgehe, dafs die geringste Menge Alkalihydrat hinreiche, um beliebig grofse Quantitäten von Wasserstoffhyperoxyd zu zersetzen. Da aber Wasser aus Glas stets Spuren von Alkali ausziehe, so liege darin der Grund, warum auch ganz reines Wasserstoffhyperoxyd sich allmählich zersetze. Und wie in diesem werde es sich auch in anderen Fällen verhalten, wo wir noch keine Vorstellung haben, warum die Zersetzung eines leicht veränderlichen Körpers erfolgt. Geringe Spuren einer Beimengung könnten genügen, um einen Kreisprocefs einzuleiten, welcher schliefslich die Zersetzung der gesammten Menge der Substanz herbeiführe.

Em. Schöne (3) hat ferner eine Reihe von Mittheilungen über das *atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd* gemacht und darin frühere (4) Resultate über die Abhängigkeit des Gehalts der

(1) Berzelius' JB. 1835, 15, 240. — (2) J. pr. Chem. [2] 16, 303. — (3) Ber. 1877, 482, 561, 874, 1028. — (4) JB. f. 1874, 184.

Luft an Wasserstoffhyperoxyd von Barometerstand und Windrichtung, über Jahres- und Tagesperiode desselben, über das im Regen, Schnee und anderen atmosphärischen Niederschlägen enthaltene Wasserstoffhyperoxyd vervollständigt. Aus der Gesammtheit Seiner Beobachtungen, auf die hier nur verwiesen werden kann, ergiebt sich folgender Schlufs. In den unseren Untersuchungen zugänglichen Schichten der Atmosphäre erscheint eine desto gröfsere Menge dampfförmigen Wasserstoffhyperoxyds, je höher sowohl während des Tages als auch während des Jahres die Sonne sich über den Horizont erhebt und je weniger Hindernisse die Sonnenstrahlen auf ihrem Wege durch die Atmosphäre antreffen. Die in der atmosphärischen Luft gefundene Menge Hyperoxyd ist höchst gering. Im Laufe eines ganzen Beobachtungsjahrs sind in 600 k Regen und Schnee nur 110 mg H_2O_2 auf 1 qm niedergefallen; in der Luft selbst ist die Menge Hyperoxyd noch geringer.

Auch S. Kern (1) hat Seine während einer viermonatlichen Beobachtungsdauer erlangten Resultate über das Vorkommen des *Wasserstoffhyperoxyds* im Regenwasser von St. Petersburg kurz mitgetheilt. Es geht daraus hervor, dafs im Allgemeinen die von Polarwinden herrührenden Regen ärmer an Wasserstoffhyperoxyd sind, als die, welche südliche Winde mit sich bringen.

Nach S. Barilari (2) scheiden sich aus weingeistigen Lösungen von Schwefelammonium, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, *monokline Schwefelkrystalle* aus.

M. Berthelot (3) hat über die Bildung des *Wasserstoffhyperoxyds, des Ozons und der Ueberschwefelsäure* bei der Elektrolyse Mittheilung gemacht. Indem Er zunächst hervorhebt, dafs bei der Berührung von trockenem ozonhaltigem Sauerstoff mit reinem oder angesäuertem Wasser eine directe Bildung von Wasserstoffhyperoxyd nicht stattfinde; dafs ferner, wie schon

(1) Chem. News **37**, 35. — (2) Gazz. chim. ital. **8**, 178; Ber. 1878, 1385 (Corresp.). — (3) Compt. rend. **86**, 71; Ann. chim. phys. [5] **14**, 354; Chem. Centr. 1878, 153.

C. Hoffmann (1) fand, das bei der Elektrolyse gebildete Ozon nur einen kleinen Bruchtheil des in der verdünnten Schwefelsäure enthaltenen activen Sauerstoffs ausmache, eine Spaltung des gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozon und Antozon und eine Vereinigung des letzteren mit Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd daher auch nicht anzunehmen sei; daſs endlich die von Meidinger (2) bei einer gewissen Concentration der Schwefelsäure beobachtete Abnahme des Sauerstoffvolums gegenüber dem Wasserstoffvolumen sich nach einiger Zeit wieder ausgleiche — kommt er zu dem Schluſs, daſs diese oxydirende Substanz, welche sich überdieſs nur bei der Elektrolyse schwefelsäurehaltiger Lösungen bilde, auch in ihren Reactionen von dem Wasserstoffhyperoxyd abweiche, gewöhnlich aus Ueberschwefelsäure bestehen werde und daſs Wasserstoffhyperoxyd nur bei einer Schwefelsäure gleichzeitig auftrete, welche weniger als 2 Mol. H_2O auf 1 Mol. SO_4H_2 enthalte. Der Uebergang von Ozon in Wasserstoffhyperoxyd und von diesem in Ueberschwefelsäure documentirt sich durch einen successiven Energieverlust 1) Ozon kann wenn auch nicht direct, so doch mittelst ozonisirten Aethers in Wasserstoffhyperoxyd verwandelt werden. Die hierbei auftretende Wärmeentwicklung ist + 3,7 cal für $^1/_2\,H_2O_2$. 2) Das Wasserstoffhyperoxyd kann durch concentrirte Schwefelsäure, wenn jede Temperaturerhöhung vermieden wird, in Ueberschwefelsäure verwandelt werden. Berücksichtigt man daſs die Bildung derselben nur mit dem Hydrat $SO_4H_2 + H_2O$ und nicht mit dem Hydrat $SO_4H_2 + 2\,H_2O$ stattfindet, so scheint es, als ob die entwickelte Wärme geringer ist, als diejenige, welche dem Uebergang des ersten Hydrats in das zweite entspricht, d. h. geringer als 1,5 cal. 3) Die Ueberschwefelsäure ihrerseits entwickelt nach und nach in der Kälte ihren gesammten Sauerstoff im gewöhnlichen Zustand, ohne einen Endpunkt der Dissociation zu zeigen, was gleichfalls den mit Wärmeentwicklung verbundenen Reactionen eigenthümlich ist. Die Summe

(1) JB. f. 1867, 180. — (2) JB. f. 1853, 282.

der bei dieser Reihe von directen Umwandlungen verlorenen Energieen beträgt 14,8 cal, welche bei der umgekehrten Bildung von Ozon aus gewöhnlichem Sauerstoff absorbirt werden und welche daher die Beihülfe einer fremden chemischen oder elektrischen Energie verlangen.

M. Berthelot (1) hat durch Einwirkung des elektrischen Stroms von starker Spannung auf ein Gemenge gleicher Vol. trockener schwefliger Säure und Sauerstoff ein neues Oxyd des Schwefels, das *Ueberschwefelsäureanhydrid* S_2O_7 dargestellt. Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich unter den gleichen Umständen weder mit Sauerstoff, noch mit Ozon. In Lösung erhält man es bei der Elektrolyse concentrirter Lösungen von Schwefelsäure; ein Umstand, wodurch es bis dahin theils mit Wasserstoffhyperoxyd, theils mit jener imaginären Substanz, welche man Antozon genannt hat, verwechselt worden ist. Es bildet sich ferner, wenn man vorsichtig eine Lösung von Wasserstoffhyperoxyd mit einer nicht mehr als 1 Aeq. Wasser enthaltenden Schwefelsäure mischt, sowie wahrscheinlich auch bei verschiedenen anderen Processen, wo concentrirte Schwefelsäure gleichzeitig mit alkalischen oder metallischen Hyperoxyden zugegen ist. Rein stellt es durchsichtige breite, oft centimeterlange biegsame Nadeln dar, welche grofse Aehnlichkeit mit dem Schwefelsäureanhydrid besitzen, manchmal läfst es sich auch nur in flüssigen Tropfen, welche undeutlich krystallinisch erstarren, erhalten. Es besitzt eine beträchtliche Dampfspannung, welche bei 10° mehrere cm beträgt. Die Verbindung läfst sich bei einer dem Gefrierpunkt naheliegenden Temperatur mehrere Tage unverändert aufbewahren, nach einiger Zeit zersetzt sie sich jedoch. Sehr rasch geschieht diefs in der wässerigen Lösung; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist zwar beständiger, doch findet auch hier allmählich eine Entwicklung von Sauerstoff statt. Beim Erhitzen zerlegt sie sich sogleich in Schwefelsäureanhydrid und

(1) Compt. rend. **86**, 20; Ann. chim. phys. [5] **14**, 345; Chem. Centr. 1878, 89; im Ausz. J. pr. Chem. [2] **17**, 48.

Sauerstoff. An der Luft verbreitet sie weifse Dämpfe und zerfliefst nach und nach zu Schwefelsäurehydrat. Mit Barytwasser wird sie zum Theil zersetzt, es entwickelt sich Sauerstoff und es scheidet sich Baryumsulfat ab, ein anderer Theil bildet in Wasser löslichen überschwefels. Baryt, der sich jedoch auch wieder sehr rasch in Sauerstoff und Baryumsulfat zerlegt und daher nicht rein erhalten werden kann. Mit schwefliger Säure wird sie in Schwefelsäure übergeführt, während die Lösung in viel concentrirter Schwefelsäure mit schwefliger Säure aufserdem noch eine bemerkenswerthe Menge von Unterschwefelsäure liefert. In einer zweiten Mittheilung zeigt Er (1), dafs die *Ueberschwefelsäure* auch direct aus Schwefelsäureanhydrid und Sauerstoff unter dem Einflufs des elektrischen Stroms entstehen kann, dafs aber sowohl bei der schwefligen Säure wie bei der Schwefelsäure ein grofser Ueberschufs von Sauerstoff nöthig ist, um gute Ausbeute zu erhalten. Bezüglich einiger allgemeinen Bemerkungen über die Wirkungen des elektrischen Stroms auf binäre Verbindungen und über den Parallelismus dieser Wirkung mit der der Wärme und des Lichts auf dieselben Körper mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

E. J. Bevan (2) hat einige Angaben über *di- und trithionsaure Salze* gemacht. *Thalliumtrithionat* $Tl_2S_3O_6$ scheidet sich beim Verdunsten einer Lösung von Thalliumcarbonat in Trithionsäure (3) in farblosen nadelförmigen, mit dem Kaliumsalz isomorphen Krystallen aus. Es zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erhitzen und ist daher nur schwierig frei von Sulfat zu erhalten. *Dithionsaures Vanadintetroxyd* (hypovanadic dithionate) bildet sich, wenn das beim Fällen von unterschwefels. Baryt mit der nöthigen Menge von schwefels. Vanadintetroxyd erhaltene blaue Filtrat im Vacuum verdunstet wird. Es scheiden sich Krystalle aus, die jedoch stets etwas Sulfat beigemengt enthalten. *Dithionsaures Anilin*

(1) Compt. rend. 86, 277; Ann. chim. phys. [5] 14, 363; Chem. Centr. 1878, 201. — (2) Chem. News 38, 294. — (3) Durch Zersetzen des Kaliumsalzes mit Weinsäure zu erhalten.

$(C_6H_5NH_2)_2, H_2S_2O_6$ kann in schönen langen Nadeln bei der doppelten Zersetzung von Anilinsulfat mit Baryumdithionat erhalten werden. Es ist eine verhältnifsmäfsig beständige Verbindung und löst sich ohne Zersetzung in Wasser und Alkohol auf. 100 Th. H_2O von 16° lösen 7,89 Thl. Salz.

M. W. Spring (1) hat in einer ausführlichen Untersuchung nachgewiesen, dafs die Pentathionsäure nicht existirt und dafs bei den Reactionen, durch welche Wackenroder (2) und Fordos und Gelis (3) dieselbe erhalten zu haben glaubten, stets Tetrathionsäure auftritt und dafs auch die analytischen Resultate der genannten Forscher besser mit dieser Annahme harmoniren. Er zeigt ferner, dafs der Unterschied, welchen Wackenroder zwischen dem pentathionsauren und tetrathionsauren Baryt aufgefunden zu haben glaubte, nämlich dafs die Lösung des letzteren durch Alkohol fällbar sei, die des ersteren dagegen nicht, in Wirklichkeit nicht zutreffe, indem das von Ihm nach Wackenroder's Vorschrift bereitete sogenannte Baryumpentathionat gleichfalls durch Alkohol fällbar sei und dafs auch das von Kefsler (4) erwähnte verschiedene Verhalten der beiden Säuren gegen Ammoniak und Schwefelwasserstoff oder salpeters. Silber (Pentathionsäure mit Ammoniak behandelt gäbe mit Schwefelwasserstoff eine Abscheidung von Schwefel und mit salpeters. Silber sogleich eine Fällung von Silbersulfid, Tetrathionsäure dagegen nicht) darin seinen Grund habe, je nachdem man die freie Tetrathionsäure oder das Baryumsalz derselben der Untersuchung unterwerfe. Auch einen dritten Punkt, welcher als ein Beweis für die Existenz der Pentathionsäure gegolten hatte, dafs ihre Salze beinahe immer Schwefel abscheiden, weifs Er zu widerlegen. Er findet nämlich, dafs der für Schwefel gehaltene Niederschlag nur zur Hälfte aus Schwefel, zur andern Hälfte aber aus Baryumsulfat mit wenig Baryumsulfit besteht, daher eben so gut von der Zersetzung des Tetrathionats her-

(1) Bull. de l'Académie royal de Belgique [2] 45, Nr. 5, Mai 1878. — (2) JB. f. 1847 u. 1848, 374. — (3) Ebendas. — (4) Ebendas.

rühren kann. Was die Bildungsweise der Tetrathionsäure aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff anbelangt, so kommt Er zu dem Schlufs, dafs dieselbe ihre Entstehung der Oxydation der bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefel zuerst gebildeten unterschwefligen Säure durch die überschüssig vorhandene schweflige Säure verdankt, wie diefs folgende Gleichungen ausdrücken :

$$\text{I.}\quad SO_2 + H_2O + S = HS\text{-}SO_2H;$$
$$\text{II.}\quad SO_2 + 2\,HS\text{-}SO_2H = H_2SO_2 + S_4O_6H_2.$$

Er beweist die Richtigkeit dieser Gleichungen dadurch, dafs es in der That möglich ist, durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefelblumen Tetrathionsäure zu erhalten, sowie auch dadurch, dafs die nach der zweiten Gleichung sich gleichzeitig bildende hydroschweflige Säure sich wirklich durch die starke Entfärbung von Indigolösung nachweisen läfst.

H. Beckurts und R. Otto (1) haben in der seit einiger Zeit in den Handel kommenden krystallisirten rauchenden Schwefelsäure ein bequemes Mittel zur Darstellung (2) des *Sulfuryloxychlorids (Schwefelsäuremonochlorhydrin)* $SO_2(OH)Cl$ gefunden. Man braucht nur die durch Erwärmen verflüssigte Säure mit trockenem Salzsäuregas zu sättigen und hernach das unter beträchtlicher Temperaturerhöhung entstandene Chlorhydrin abzudestilliren, wobei es in fast theoretischer Menge als eine zwischen 149 und 151° (150,7 bis 152,7 corr.) siedende (3) Flüssigkeit übergeht. Bezüglich der von Behrend (4) benutzten Darstellungsweise des Sulfurylchlorids SO_2Cl_2 fanden Sie, dafs selbst bei sehr langem Erhitzen auf 170 bis 180° ein nicht unbe-

(1) Ber. 1878, 2058. — (2) Vgl. A. W. Williamson, JB. f. 1854, 307; R. Williamson, JB. f. 1857, 440; Baumstark, JB. f. 1869, 283; St. Williams, JB. f. 1869, 207; Michaëlis, Gmelin-Kraut's Handb. der Chemie, 1, Abth. 2, 406; Dewar u. Cranston, JB. f. 1869, 208; M. Müller, JB. f. 1878, 207. — (3) Nach Williamson liegt der Siedepunkt gegen 145°; nach Michaëlis bei 158,4 (corr.); nach Clausnitzer in der S. 207 citirten Abhandlung übereinstimmend bei 150 bis 151° u. 726 mm Bar. — (4) JB. f. 1875, 162 und f. 1877, 210.

trächtlicher Theil des Chlorhydrins unzersetzt bleibt und dafs Chlor und Schwefligsäureanhydrid auftreten. Da das Sulfurylchlorid selbst beim Erhitzen bis auf 250° keine Dissociation erleidet, so mufs die Umwandlung in das Sulfurylchlorid wahrscheinlich in der Art stattfinden, dafs sich das Chlorhydrin zunächst in Chlor und Unterschwefelsäure zerlegt, welch letztere dann in schweflige Säure und Schwefelsäurehydrat zerfällt, wie diefs folgende Gleichungen zeigen :

$$\text{I.}\quad 2\,SO_2{}^{OH}_{Cl} = Cl_2 + S_2O_4(OH)_2;$$

$$\text{II.}\quad S_2O_4(OH)_2 = SO_2 + SO_2(OH)_2.$$

Durch Vereinigung von SO_2 mit Cl_2 findet dann die Bildung von Sulfurylchlorid statt.

Fr. Clausnitzer (1) hat das schon von Rose (2) durch Behandlung von Selenchlorid mit Schwefelsäureanhydrid erhaltene *Schwefelselenoxytetrachlorid* $ClSO_2\text{-}O\text{-}SeCl_3$ auch durch Einwirkung von Sulfuryloxychlorid $SO_2(OH)Cl$ auf Selentetrachlorid dargestellt. Beim Erkalten erstarrt die in der Wärme gelbe bis rothbraune Lösung zu einem aus feinen weifsen, meist radialfaserig gruppirten Nädelchen bestehenden Krystallkuchen; die Verbindung ähnelt im Aeufsern der analogen Schwefelverbindung, zerfliefst eben so rasch an feuchter Luft wie diese, zersetzt sich aber bei Luftabschlufs nicht von selbst und erleidet auch keine Zersetzung durch Erwärmen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 165°, ihr Siedepunkt bei 183°; concentrirte Schwefelsäure wirkt kaum zersetzend ein; die Dampfdichte bei 209° ist gleich 3,362 anstatt der berechneten 10,426, es findet somit Dissociation statt, wahrscheinlich nach der Gleichung :

$$2\,SO_3SeCl_4 = 2\,SO_2 + Se_2Cl_2 + 3\,Cl_2.$$

In einer zweiten Mittheilung erwähnt Er (3) noch einiger weiteren Bildungsweisen des Schwefelselenoxytetrachlorids. Es entsteht bei der Einwirkung von Pyroschwefelsäure auf Selentetrachlorid $S_2O_7H_2 + SeCl_4 = SO_3SeCl_4 + SO_4H_2$; beim Erwärmen

(1) Ber. 1878, 2007. — (2) Berzelius' JB. f. 1840, 19, 204. — (3) Ber. 1878, 2009.

von Schwefelsäure mit Selentetrachlorid: $2 SO_4H_2 + 3 SeCl_4 = SeO_2 + 2 SO_3SeCl_4 + 4 HCl$; beim Erwärmen von Pyrosulfurylchlorid mit Selentetrachlorid : $S_2O_5Cl_2 + SeCl_4 = SO_3SeCl_4 + SO_2 + Cl_2$. Sulfurylchlorid und Selenoxychlorid wirken zwar in der Kälte nicht aufeinander ein, sie vermischen sich zur grüngelben Flüssigkeit, aus welcher sich nach einiger Zeit würfelähnliche Kryställchen von Selenchlorid abscheiden; wird aber das Flüssigkeitsgemenge einige Stunden auf 170 bis 180° erhitzt, so wird die Masse krystallinisch fest, indem die Doppelverbindung entstanden ist : $SO_2Cl_2 + SeOCl_2 = SO_3SeCl_4$. Auch Sulfuryloxychlorid und Selenoxychlorid, sogar Sulfuryloxychlorid und Selenigsäureanhydrid setzen sich beim Erwärmen um in Schwefelselenoxytetrachlorid und Schwefelsäure.

Versuche Desselben (1), durch *Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf die Chloride des Titans, Antimons, Zinns und Siliciums* zu analogen Doppelverbindungen zu gelangen, hatten nur beim Titantetrachlorid Erfolg. Läfst man zu diesem tropfenweise Sulfuryloxychlorid fliefsen, so erzeugt jeder Tropfen eine gelbe zu Boden fallende Haut und etwas Salzsäure entweicht. Beim Erwärmen im Wasserbad entweicht reichlich Salzsäure und im Rückstand bleibt *Schwefeltitanoxytetrachlorid* als trockenes gelbes amorphes Pulver, das an feuchter Luft theilweise zerfliefst, bei Luftabschlufs sich aber lange Zeit unzersetzt aufbewahren läfst.

In einer vierten Abhandlung berichtet Derselbe (2) über mifslungene Versuche, *Sulfuryloxybromid* und *Schwefeloxytetrabromid* darzustellen. Läfst man Bromwasserstoff über wasserfreie Schwefelsäure bei niederer Temperatur streichen, so löst sie sich allmählich auf, indem Brom, Bromwasserstoff und schweflige Säure entweichen; auch bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Schwefelsäure wird hauptsächlich BrH, Br_2, SO_2 und Bromschwefel gebildet. In gleich negativem Sinne verlief der Versuch, Schwefeloxytetrabromid durch Einwirkung

(1) Ber. 1878, 2011. — (2) Ber. 1878, 2012.

von einer Lösung von 1 Atomgew. S in 4 Atomgew. Br auf 1 Mol. Schwefelsäureanhydrid zu erhalten.

Isambert (1) schliefst aus dem genaueren Studium der Dissociation der höheren *Chloride des Schwefels*, dafs dieselben im freien Zustand nicht existiren, sondern dafs nur das Chlorür S_2Cl_2 besteht, in welchem sich beträchtliche Mengen von Chlor bei niederer Temperatur auflösen.

J. B. Hannay (2) hat die Einwirkung des *Broms auf Schwefel* näher untersucht. Werden Schwefelblumen mit Brom behandelt, so bleiben etwa 0,08 Proc. ungelöst, welche dem prismatischen Schwefel angehören und auch beim Lösen der Schwefelblumen in Schwefelkohlenstoff zurückbleiben; gepulverter Stangenschwefel wird dagegen vollständig gelöst. Er hat hierauf die über der Mischung SBr befindlichen Dämpfe spectroskopisch untersucht und gefunden, dafs dieselben selbst bei 0° noch das charakteristische Absorptionsspectrum des Broms zeigten; wird jedoch mehr Schwefel hinzugesetzt, so verschwindet dasselbe allmählich. In dieser Art hat Er mit verschiedenen Mischungen den Temperaturgrad bestimmt, bei welchem in einer 0,5 m langen Schicht das Spectrum aufhörte sichtbar zu sein. Er fand diesen Punkt für S_3Br bei $+42^0$, S_5Br_2 bei $+33^0$, S_2Br bei $+25^0$, für S_4Br_3 bei $+13^0$, SBr bei $+3^0$, S_2Br_3 bei -7^0, SBr_2 bei -18^0 noch sichtbar. Bei der Destillation einer gröfseren Menge fängt das Sieden bei 72° an und steigt ohne jeden Aufenthalt bis zu dem Siedepunkt des Schwefels, so dafs sich hieraus das Vorhandensein einer bestimmten Verbindung nicht ergiebt. Wird Schwefel und Brom in dem richtigen Verhältnifs gemischt, so steigt die Temperatur um etwa 20°; Er glaubt jedoch diese Wärmeentwicklung zum Theil der Umwandlung des krystallisirten Schwefels in die plastische Modification zuschreiben zu dürfen, da in der That beim Zusammentreffen von Brom mit dem plastischen Schwefel eine raschere Lösung und

(1) Compt. rend. 86, 664. — (2) Chem. Soc. J. 33, 284; Chem. News 37, 212.

geringere Wärmeentwicklung eintritt. Er hat ferner das spec. Gewicht von verschiedenen Brom-Schwefelmischungen bestimmt, $S_3Br = 2,293$; $S_2Br = 2,625$; $SBr = 2,628$; $SBr_2 = 2,820$; $SBr_3 = 2,880$; $SBr_4 = 2,905$. Die gröfste Contraction findet darnach statt bei SBr_3. Eine Bestimmung des Erstarrungspunktes ergab, dafs die Gemische nur zähflüssig, aber nicht fest werden, sogar bei Temperaturen, bei welchen Brom gefriert. Auch die Bestimmung der Dampfdichte sowie ein Versuch, durch Darüberleiten von Luft eine Verbindung von constanter Zusammensetzung zu erhalten, führte zu keinem Resultat. Wird eine kleine Menge Arsen in SBr_2 gelöst und auf — 18° abgekühlt, so scheiden sich dunkelrothe Krystalle einer Verbindung AsS_2Br_3 aus, in welchen Er eine molekulare Verbindung von SBr_2 mit AsSBr vermuthet. Aus diesen Untersuchungen zieht Er den Schlufs, dafs die Wirkung irgend einer Quantität Brom auf irgend eine Quantität Schwefel nicht in multiplen Proportionen vor sich geht, sondern eine Wirkung auf die gesammte Masse ist, dafs jedoch, wenn bei niederen Temperaturen der Körper SBr_2 mit einem anderen zusammentrifft, mit welchem er eine molekulare Verbindung einzugehen vermag, eine solche in multiplen Proportionen erfolgt. — P. Muir (1) bemerkt dazu, dafs Er nach eigenen Versuchen bei 200° einen constanteren Siedepunkt beobachtet habe, was für die Existenz einer Verbindung SBr spreche. In einer späteren Notiz giebt Hannay (2) an, dafs bei 15° eine vollständige Dissociation des Bromschwefels eintrete und dafs das Zurückgehaltenwerden von Brom bei höherer Temperatur von dem Uebergang des Schwefels in den zähen Zustand herrühre.

E. Berglund (3) theilt weitere Untersuchungen über die *Amidosulfonsäure und deren Salze* (4) mit. Aufser der Zersetzung des basischen Baryumsalzes der Imidosulfonsäure durch Schwefelsäure läfst sich dieselbe auch durch Zersetzung des

(1) Chem. News 37, 212. — (2) Ebendas. 38, 240. — (3) Bull. soc. chim. [2] 29, 422. — (4) JB. f. 1876, 179.

quecksilberimidosulfonsauren Baryts $N_2Hg(SO_3)_4Ba_2$ (1) durch verdünnte Schwefelsäure erhalten. Aus dem nach dem Ueber-sättigen mit Barytwasser zunächst resultirenden Baryumsalz stellt man das Silbersalz dar und isolirt daraus die freie Säure durch Schwefelwasserstoff. Beim Eindampfen der Lösung über Schwefelsäure erhält man sie in schönen grofsen durchsichtigen, wahrscheinlich klinorhombischen Krystallen, die wasserfrei und luftbeständig sind, sich ziemlich leicht in Wasser, weniger in Alkohol lösen. Längere Zeit mit Wasser gekocht bildet sich Ammoniumsulfat, eine Reaction, die man durch die Gegenwart von Salzsäure beschleunigen und durch den Zusatz von etwas Kaliumnitrat oder Salpetersäure selbst in der Kälte zu einer augenblicklichen machen kann. Sie ist eine starke Säure von stark saurem Geschmack, löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung und Bildung entsprechender Salze. Die Amidosulfonate sind alle löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol; sie krystallisiren meistens gut und lassen sich in wässeriger Lösung ohne Zersetzung bis zum Kochen erhitzen. Die Salze mit Krystallwasser verlieren dasselbe bei 100° und gehen gleichzeitig in Sulfate über, etwas beständiger zeigen sich die wasserfreien Salze bei höherer Temperatur. Das Baryumsalz kann bis auf 200° ohne Veränderung erhitzt werden; die Alkalisalze verlieren bei 160 bis 170° Ammoniak und gehen in Salze der Imidosulfonsäure über. Dargestellt und untersucht sind folgende : *Kaliumsalz* NH_2SO_3K, rhombische Tafeln. *Natriumsalz* NH_2SO_3Na, warzenförmig gruppirte Nadeln. *Lithiumsalz* NH_2SO_3Li, lange zerfliefsliche Nadeln. *Ammoniumsalz* NH_2SO_3, NH_4, grofse zerfliefsliche Tafeln; schmilzt bei 125° ohne Zersetzung. *Thalliumsalz* NH_2SO_3Tl, lange glänzende Prismen. *Silbersalz* NH_2SO_3Ag, lange am Licht unveränderliche Prismen; es gebraucht 10 Thl. Wasser von 19° zur Lösung und ist von allen das schwerlöslichste Salz. *Baryumsalz* $(NH_2SO_3)_2Ba$, schöne lange Prismen, welche sich in 3 Thl. Wasser lösen. *Strontiumsalz*

(1) JB. f. 1876, 178.

$(NH_2SO_3)_2Sr + 4 H_2O$, grofse gut ausgebildete Prismen. *Calciumsalz* $(NH_2SO_3)_2Ca + 4 H_2O$, dünne sehr lösliche Blättchen. *Bleisalz* $(NH_2SO_3)_2Pb + H_2O$, kleine strahlenförmig gruppirte Nadeln; es ist das leicht löslichste Salz. *Nickelsalz* $(NH_2SO_3)_2Ni + 3 H_2O$, smaragdgrüne warzenförmig gruppirte Nadeln. *Kobaltsalz* $(NH_2SO_3)_2Co + 3 H_2O$, rothe strahlig gruppirte Nadeln. *Mangansalz* $(NH_2SO_3)_2Mn + 3 H_2O$, sehr lösliche rosenrothe krystallinische Masse. *Zinksalz* $(NH_2SO_3)_2Zn + 4 H_2O$, strahlig krystallinische Masse. *Cadmiumsalz* $(NH_2SO_3)_2Cd + 5 H_2O$, mikroskopische, sehr lösliche Tafeln. *Kupfersalz* $(NH_2SO_3)_2Cu + 2 H_2O$, lange ultramarinblaue Tafeln oder Nadeln. Die Salze des Magnesiums, Aluminiums und Urans sind sehr löslich; das Eisenoxydsalz zersetzt sich beim Abdampfen in basisches Salz und freie Säure.

Ch. A. Cameron und E. W. Davy (1) kommen durch Versuche über die Wirkung der Wärme auf *Ammoniumselenat* zu dem Schlufs, dafs zunächst unter Ammoniakentwicklung saures Selenat gebildet wird und dafs dieses Salz bei weiterem Erwärmen zerfällt in Selen, Selenigsäureanhydrid, Wasser und Stickstoff.

A. Senier und A. J. G. Low (2) haben vergebens versucht, von dem *Chlor* ein Absorptionsspectrum zu erhalten. Weder gasförmiges Chlor in einer Schicht von 9 Fufs, noch flüssiges Chlor in einer Dicke von 1,5 Zoll liefsen aufser der durch die gelbe Farbe verursachten Lichtabsorption ein Spectrum erkennen. Zur Darstellung von *flüssigem Chlor* bringen sie möglichst trockenes Chlorhydrat in eine Röhre, schmelzen dieselbe zu und erhitzen das Ganze in einem Wasserbad auf 40 bis 60°. Nach Verflufs von 10 Min. sind die Krystalle vollständig zersetzt und das flüssige Chlor erscheint als eine tiefgelb gefärbte ölige Flüssigkeit unter dem chlorhaltigen Wasser.

L. L. de Koninck (3) empfiehlt zur Erzielung eines con-

(1) Chem. News **38**, 133. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 729. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 181.

tinuirlichen *Chlorgas*stromes den Kipp'schen Gasentwicklungsapparat, der mit groben Stücken Braunstein und verdünnter Salzsäure beschickt, fast bis zur Tubulatur in ein grofses Wasserbad gestellt wird.

E. Holdermann (1) berichtet über eine *mit Phosphorsäure verunreinigte Salzsäure.*

C. Hensgen (2) hat Seine (3) Untersuchungen über die Einwirkung von gasförmiger *Salzsäure auf Sulfate* fortgesetzt. Das *wasserfreie schwefels. Eisenoxydul* $FeSO_4$ verhält sich, wie schon Kane (4) beobachtete, bei gewöhnlicher Temperatur indifferent gegen Salzsäuregas. Beim Erhitzen tritt jedoch Zersetzung ein, es färbt sich gelb und an den kälteren Theilen des Rohrs scheidet sich ein brauner Anflug ab. Die Wirkung der Salzsäure scheint jedoch nur eine secundäre zu sein, da die Temperatur so hoch gesteigert werden mufs, dafs das Sulfat für sich allein schon eine Zersetzung erleidet. Es bilden sich unter dem Einflufs der Temperatur die gewöhnlichen Zersetzungsproducte des Eisenvitriols, Eisenoxyd, Schwefelsäure- und Schwefligsäureanhydrid. Die beiden letzteren werden durch den Salzsäurestrom entfernt, während das erstere in Eisenchlorid übergeführt wird. Das *krystallisirte Salz* $FeSO_4$, $7 H_2O$ verhält sich ganz anders. Leitet man in eine concentrirte Lösung desselben in gewöhnlicher Salzsäure einen Strom von Chlorwasserstoff, so findet beträchtliche Absorption statt und nach vollständiger Sättigung scheiden sich ein in feinen hellgrünen Nadeln krystallisirendes Salz, bei weiterer Concentration auch noch wohlausgebildete Tafeln eines anderen Salzes ab. Die nadelförmigen Krystalle enthalten 34,46 Proc. Cl, 42,94 Proc. Fe und 22,42 Proc. H_2O, welche der Formel Fe_3Cl_4, $5 H_2O$ (?) und nicht, wie Hensgen berechnet, Fe_2Cl_6, $2 H_2O$ entsprechen. Die tafelförmigen Krystalle bestehen aus Fe_2SO_4, $6 H_2O$.

In einer zweiten Abhandlung theilt Derselbe (5) Seine

(1) Arch. Pharm. [3] **12**, 100. — (2) Ber. 1878, 1775. — (3) JB. f. 1877, 211. — (4) Ann. Chem. Pharm. **19**, 1. — (5) Ber. 1878, 1778.

bei der *Einwirkung von Salzsäure auf einige Doppelsulfate* erhaltenen Resultate mit. Die schön blaue Farbe der Krystalle von *Kaliumkupfersulfat* $K_2Cu(SO_4)_2, 6\,H_2O$ geht bei Zutritt der Salzsäure zuerst in eine grünliche über und nach einiger Zeit entstehen strahlenförmig sich vergröfsernde Flecken eines lebhaft roth gefärbten Körpers, der jedoch durch das Schmelzen der Krystalle in der entstandenen Flüssigkeit wieder verschwindet, bis zuletzt eine breiförmige krystallinische grüne Masse übrig bleibt. Dieselbe besteht aus wasserhaltigem Kaliumkupferchlorid $CuK_2Cl_4, 2\,H_2O$; beim Verweilen im Exsiccator verliert sie Wasser und geht in eine braunrothe wasserärmere Verbindung des Doppelchlorids über. Die zu Anfang der Reaction auftretenden rothen Flecken können auch nur auf die Bildung derartiger wasserarmer Doppelchloride zurückgeführt werden. Die concentrirte Lösung von *Kaliumeisenalaun* $K_2Fe_2(SO_4)_4, 24\,H_2O$ scheidet mit zunehmender Sättigung ein gelbrothes Krystallpulver von der Farbe des Kaliumdichromats aus. Es besteht aus $Fe_2Cl_6, 4\,KCl + 2\,H_2O$. Aehnlich verhält sich auch das *Ammoniumeisenoxydulsulfat* $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2, 6\,H_2O$. Es oxydirt sich beim Einleiten von Salzsäure sehr rasch und scheidet ein gelbes, immer röther sich färbendes Krystallpulver $Fe_2Cl_6, 4\,NH_4Cl, 2\,H_2O$ aus.

Auch J. W. Thomas (1) hat die Einwirkung der *Salzsäure auf eine grofse Anzahl von Metallsalzen* näher untersucht, indem Er entweder die Salze im trockenen Zustande in über Quecksilber abgesperrten Chlorwasserstoff brachte, oder einen trockenen Salzsäurestrom über die in einer Glasröhre befindlichen Salze leitete, oder die wässerigen Lösungen der Salze mit concentrirter Salzsäure versetzte und die im Wasserbad oder im Vacuum übergehenden Destillate untersuchte. Er fand hierbei, dafs die Nitrate des Kaliums, Ammoniums und Natriums, die Oxalate der Alkalien, des Baryums und Blei's, die Tartrate der Alkalien sowie Brechweinstein, die neutralen Citrate der

(1) Chem. Soc. J. **33**, 367; Chem. News **37**, 246.

Alkalien und des Bleis, Ammoniak und Kalialaun, Ferrocyankalium, im wasserhaltigen Zustande die Salzsäure sehr rasch absorbiren, die entwässerten Alaune, sowie das Ferricyankalium dagegen keine Einwirkung ausüben; daſs beim Darüberleiten von Salzsäure über die Nitrate der Alkalien, des Cadmiums, Bleis, Kupfers, Kobalts, Magnesiums, Mangans, Nickels, Quecksilbers, Silbers, Urans und Zinks oft heftige Einwirkung meist unter Entwicklung rother Dämpfe stattfindet, daſs dagegen die Nitrate der Erdalkalien keine, das Lithiumnitrat nur eine geringe Einwirkung erkennen lassen. Kaliumchromat und -dichromat werden unter Reduction der Chromsäure angegriffen, geschmolzener Borax bleibt unverändert. Neutrales Kaliumcitrat wird unter Bildung von Monokaliumcitrat, citrons. Blei auch unter Zersetzung der Citronensäure angegriffen. Metantimons. Kali liefert Antimonchlorid, Brechweinstein ebenfalls; unterchlorigs. Natron, saures schwefligs. Natron, unterschwefligs. Natron, Ferrocyankalium, übermangans. Kali, molybdäns. Ammoniak werden gleichfalls unter vollständiger Zersetzung verändert; die neutralen Alkalisulfate werden in saure Salze übergeführt.

H. Köhler (1) hat die Einwirkung trockener *Salzsäure auf einige ätherschwefelsaure Salze* untersucht. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Zersetzung statt; das Kaliumäthylsulfat bleibt vollständig unverändert, das Baryumäthylsulfat nimmt zwar die Salzsäure unter Temperaturerhöhung auf, indem sie diesem Salz das Krystallwasser entzieht und sich darin auflöst. Bei einer Temperatur zwischen 65 und 85° werden dagegen beide Salze zersetzt, indem Chloräthyl entweicht und Kaliumsulfat resp. Baryumsulfat und Schwefelsäure sich bilden.

In The Pharmaceutical Journal and Transactions (2) wird über eine durch *Salpetersalzsäure* (Königswasser) verursachte Explosion Mittheilung gemacht.

E. R. Squibb (3) bespricht die Anwendung und Darstel-

(1) Ber. 1878, 1929. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 8, 285. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 9, 727.

lung der *Bromwasserstoffsäure* für den medicinischen Gebrauch. Als beste und einfachste Darstellungsmethode empfiehlt Er die Zersetzung des Bromkaliums durch Schwefelsäure und Destillation der Lösung, nachdem der gröfste Theil des Kaliumsulfats herauskrystallisirt und getrennt ist. De Witt C. Wade (1) hält es für einfacher, die Zersetzung des Bromids durch Weinsäure auszuführen und die gebildete Bromwasserstoffsäure von dem Ditartrat durch Filtration zu trennen.

M. Berthelot (2) hat durch Sättigen von Wasser mit Bromwasserstoffsäure bei einer dem Gefrierpunkt naheliegenden Temperatur eine wässerige *Bromwasserstoffsäure* erhalten, deren Zusammensetzung sehr nahe der Formel $HBr + 2 H_2O$ kam. Es ist Ihm nun gelungen, bei Anwendung einer Kältemischung, ohne dafs eine gröfsere Absorption des Bromwasserstoffs erfolgte, die obige Verbindung in Form einer weifsen, bei $- 11^0$ schmelzenden Krystallmasse zu erhalten. Diese Verbindung entspricht dem von Pierre und Puchot (3) dargestellten Hydrat der Chlorwasserstoffsäure $HCl + 2 H_2O$. Er hat ferner versucht, ein ähnliches *Hydrat der Jodwasserstoffsäure* darzustellen. Das bei möglichst vollständiger Sättigung von Wasser mit Jodwasserstoffsäure anzunehmende Hydrat der letzteren nähert sich mehr der Formel $HJ + 3 H_2O$; es krystallisirt selbst bei $- 30^0$ nicht, doch ist die Existenz eines solchen bestimmten Hydrats dadurch wahrscheinlich gemacht, als die Menge der aufgenommenen Jodwasserstoffsäure sich nur wenig mit Erniedrigung der Temperatur vermehrt. Ueber die Bildungswärmen dieser Hydrate ist schon S. 94 berichtet.

J. Ogier (4) hat im Anschlufs an Seine (5) Versuche über die Wirkung des *Ozons auf Jod* durch Abänderung der Versuchsbedingungen alle Oxydationsstufen des Jods bis zur Ueberjodsäure erhalten. Wenn man einen elektrischen Strom auf ein Gemenge von Joddampf und Sauerstoff in einer Röhre einwirken

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 1008. — (2) Compt. rend. 86, 279; Ann. chim. phys. [5] 14, 368. — (3) JB. f. 1876, 186. — (4) Compt. rend. 86, 722. — (5) JB. f. 1877, 218.

läfst, so erhält man in den verschiedenen Regionen der Röhre die verschiedenen Jodoxyde. In dem unteren Theil, wo das Jod sich im Ueberschufs befindet, schlägt sich die *jodige Säure* nieder, oberhalb derselben bemerkt man eine citrongelbe Schicht von *Unterjodsäure*, noch höher gegen den Raum, an welchem der elektrische Strom sich entwickelt, sammelt sich die *Jodsäure* an und dieser Raum selber wird mit einer glänzenden weifsen Schicht bekleidet, welche aus *Ueberjodsäure* besteht. Einige Versuche lassen sogar vermuthen, dafs diese Grenze der Oxydation noch überschritten werden kann.

J. B. Hannay (1) hat die schon von R. Weber (2) beobachtete Reaction zwischen Jodtrichlorid und Schwefelkohlenstoff näher untersucht und gefunden, dafs dieselbe unter lebhafter Wärmeentwicklung und nach der Gleichung :

$$2\,CS_2 + 3\,JCl_3 = CCl_4 + CSCl_2 + {}^3/_2\,S_2Cl_2 + 3\,J$$

verläuft.

R. A. Smith (3) hat über die Vertheilung des *Ammoniaks in der Atmosphäre* Untersuchungen angestellt und gezeigt, dafs es besonders an der Oberfläche der Körper haftet. Um eine Vorstellung von der Menge des in einem Raume vorhandenen Ammoniaks zu erhalten, braucht man daher nicht grofse Mengen Luft mit Wasser zu waschen, sondern es genügt, eine Glasflasche einige Zeit in diesem Raume aufzuhängen und dann die Oberfläche mit destillirtem Wasser abzuspülen und darin das Ammoniak colorimetrisch zu ermitteln.

A. Schwalm (4) macht auf einen Kupfergehalt im käuflichen *Salmiakgeist* aufmerksam.

S. W. Johnson und R. H. Chittenden (5) haben die von Schweitzer (6) erhaltenen *sauren Ammoniumsulfate* näher untersucht und nachgewiesen, dafs dieselben zwar in Beziehung auf den Schwefelsäuregehalt mit der von Schweitzer aufgestellten Formel übereinstimmen, im Ammoniak- und Wasser-

(1) Chem. News **37**, 224. — (2) JB. f. 1866, 138. — (3) Chem. News **37**, 44. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. 1878, 483. — (5) Sill. Am. J. [3] **15**, 131. — (6) JB. f. 1876, 194.

gehalt dagegen beträchtlich abweichen. Indem Sie ferner noch zeigen, dafs das Schweitzer'sche Disulfat noch gewöhnliches neutrales Sulfat beigemengt enthält, kommen Sie zu dem Schlufs, dasselbe als eine Mischung von nahezu 1 Mol. Pyrosulfat $(NH_4)_2S_2O_7$, 1 Mol. neutralem Sulfat $(NH_4)_2SO_4$ und 3 Mol. Disulfat $(NH_4)HSO_4$ anzusehen. In gleicher Weise zeigen Sie auch, dafs das sogenannte Trisulfat $(NH_4)_2H_4(SO_3)_3$ aus einem Gemenge von 1 Mol. Pyrosulfat mit 2 Mol. Disulfat bestehe.

L. Dieulafait (1) hat eine ausführliche Abhandlung über das *Vorkommen von Ammoniaksalzen* im Meerwasser, in den Salzablagerungen der verschiedenen Perioden, dem Gyps und den denselben begleitenden Substanzen veröffentlicht. Er zeigt darin, dafs die schon von Marchand und Boussingault signalisirte Existenz des Ammoniaks im Meerwasser eine allgemeine Thatsache ist. Er hat die Gegenwart desselben in allen Meeren zwischen Marseille und China nachgewiesen. Die Menge desselben beträgt im mittelländischen Meer, 3 Stunden von der Küste geschöpft, 0,22 mg im l; in anderen Regionen variirt dieselbe zwischen 0,13 mg (Golf von Bengalen) und 0,36 mg (Küste von Cochinchina) im l. Beim Verdampfen des Wassers concentrirt sich das Ammoniak aber nicht in dem Mafse, als das Wasser verdampft, indem stets ein Theil in die Atmosphäre entweicht. In gröfserer Menge findet sich das Ammoniak angehäuft in dem beim Verdampfen des Wassers sich am Boden absetzenden Schlamm, sowie in den Gypsablagerungen, die darauf folgen. 1 kg Gyps enthält zwischen 0,8 bis 3,2 mg Ammoniak in der Form von Salzen, welche beim Brennen desselben entweichen und wahrscheinlich auch einen Einflufs auf die Wirkung des Gypses als Düngmaterial ausüben werden. Auch die Borsäure in den Lagunen von Toscana ist häufig von ammoniakhaltigen und organischen Substanzen begleitet, eine Thatsache, die auch wieder für das Vorhandensein der Borsäure in den salzhaltigen Schichten der Lagunen spricht. Die von Boussingault be-

(1) Ann. chim. phys. [5] 14, 374.

obachtete Thatsache, dafs der Lac d'Enghien nur 0,67 mg NH_3 im l enthält, während die von ihm gespeiste Schwefelquelle 5,06 mg zeigt, erklärt sich dadurch, dafs das Wasser des Sees, ehe es unten als Quelle zum Vorschein kommt, eine gypshaltende Schicht durchdringen mufs und sich dort mit Ammoniak beladet. Da nun alle salzhaltenden Mineralwasser aus den salzführenden Schichten der Trias- oder Tertiärformation abstammen, so läfst sich naturgemäfs als allgemeiner Schlufs ableiten, dafs alle diese Mineralwässer auch aufsergewöhnliche Mengen von Ammoniaksalzen enthalten werden.

W. Foster (1) hat die Einwirkung von *unterbromigsauren Alkalien* auf *Ammoniumsalze*, *Harnstoff* und *Oxamid* näher untersucht. Er findet, dafs bei Anwendung einer frisch bereiteten unterbromigs. Alkalilösung bei Ammoniumsalzen und Harnstoff nahezu aller Stickstoff als solcher entwickelt wird, dafs dagegen bei schwächeren Lösungen ein erheblicher Procentgehalt nicht zur Entwicklung gelangt. Bei Oxamid werden dagegen immer nur etwa 75 Proc. des Gesammtstickstoffs entwickelt, die andern 25 Proc. werden zurückgehalten, wahrscheinlich deshalb weil sie in Nitrat übergehen.

G. S. Johnson (2) hat durch Auflösen von Jod bis zur Sättigung in einer concentrirten Lösung von Ammoniumjodid, oder durch Umrühren der gemengten Krystalle von Ammoniumjodid und freiem Jod mit wenig Wasser, bis nichts mehr gelöst wird, *Ammoniumtrijodid* erhalten. Beim Verdunsten über Schwefelsäure krystallisirt es in dunkelbraunen tafelförmigen Krystallen, welche beständiger sind als das entsprechende Kaliumsalz. Es ist unverändert löslich in wenig Wasser und wird durch viel Wasser unter Abscheidung von Jod zerlegt. Es ist wenig zerfliefslich, sein spec. Gewicht ist 3,749.

G. Lunge (3) hat, veranlafst durch eine der gewöhnlichen Annahme entgegenstehende Behauptung O. N. Witts (4), dafs

(1) Chem. Soc. J. 33, 470; Chem. News 37, 270. — (2) Chem. Soc. J. 33, 397; Chem. News 37, 246. — (3) Ber. 1878, 1229. — (4) Ebendas. 1878, 756.

die *salpetrigen Dämpfe*, welche von der Oxydation der arsenigen Säure, Stärke oder andern organischen Substanzen herrühren, nur wenig *Salpetrigsäureanhydrid* N_2O_3 vielmehr der Hauptsache nach *Untersalpetersäure* enthalten sollen, die hierbei auftretenden Dämpfe noch einmal genauer untersucht und gefunden, dafs die von Ihm durch Eintropfenlassen einer Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht zu dickem Stärkebrei unter Erwärmen auf dem Wasserbade erhaltenen Dämpfe jedenfalls die Zusammensetzung N_2O_3 und nicht NO_2 oder N_2O_4 hatten. Bezüglich der Frage, welche Oxydationsstufe des Stickstoffs ob N_2O_3 oder N_2O_4 in einer normal arbeitenden Bleikammer vorhanden sei, hat Ihm die Untersuchung einer gröfseren Anzahl von „Fabrik-Nitrosen" ergeben, dafs in denselben nur Spuren von höheren Oxyden des Stickstoffs als N_2O_3 vorhanden sind. Nur bei schlechtem Betrieb können dieselben in gröfserer Menge auftreten. Versuche um festzustellen, unter welchen Bedingungen sich vorzugsweise *salpetrige Säure* bildet, geben Ihm (1) folgendes Resultat : I. Salpetersäure und arsenige Säure. Die Letztere wurde als gepulverte glasige Säure angewandt und die Salpetersäure durch den Scheidetrichter allmählich eingegossen. 1) Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht giebt fast nur NO; 2) Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht noch sehr viel NO, wenig N_2O_3; 3) Salpetersäure von 1,30 spec. Gewicht noch etwas NO, aber ganz vorwiegend N_2O_3; 4) Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht verhält sich ebenso, nur kommt fast kein NO mehr vor; 5) Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht giebt ein Gemenge von 100 Mol. N_2O_3 auf 126 Mol. N_2O_4; 6) Salpetersäure von 1,45 spec. Gewicht 100 Mol. N_2O_3 auf 284 Mol. N_2O_4; 7) Salpetersäure von 1,50 spec. Gewicht 100 Mol. N_2O_3 auf 903 Mol. N_2O_4. II. Salpetersäure und Stärke. 1) Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht wirkt so gut wie nicht; 2) Salpetersäure von 1,33 giebt hauptsächlich N_2O_3 neben wenig NO; 3) Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht auf 100 Mol. N_2O_3, 25 Mol. N_2O_4; 4) Salpeter-

(1) Ber. 1878, 1641.

säure von 1,50 spec. Gewicht auf 100 Mol. N_2O_3, 60 Mol. N_2O_4. Er glaubt ferner aus Seinen Versuchen schliefsen zu dürfen, dafs das Salpetrigsäureanhydrid auch in Dampfform existirt und nicht, wie von anderer Seite (1) angenommen wurde, aus einer Mischung von NO und NO_2 besteht.

Nach M. Berthelot (2) kann *Ozon* und *salpetrige Säure* nicht gleichzeitig in einem feuchten Gasgemisch zugegen sein, da die salpetrige Säure augenblicklich durch feuchtes Ozon oxydirt wird. Man kann dieses Verhalten sogar zu einer Bestimmung des Ozons verwenden, wenn man eine salpetrige Säure von bestimmtem Gehalt (dargestellt durch Ansäuern der Lösung eines salpetrigs. Salzes) einige Augenblicke mit dem ozonhaltigen Gase schüttelt. Viel weniger rasch wirkt dagegen Luft auf die salpetrige Säure ein. In einer trockenen Atmosphäre verträgt sich Sauerstoff und Ozon gleichfalls nicht mit der salpetrigen Säure, indem dieselbe in Untersalpetersäure umgewandelt wird. Dabei bleibt die Reaction stehen. Fügt man dagegen etwas Wasser hinzu und es ist ein Ueberschufs von Sauerstoff vorhanden, so verwandelt sich die Untersalpetersäure in Salpetersäure: rasch mit Ozon, langsam mit gewöhnlichem Sauerstoff.

L. T. Wright (3) weist durch Versuche nach, dafs die beim Verbrennen von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen auftretenden kleinen Mengen von *salpetriger Säure und Salpetersäure* von einem Ammoniakgehalt der zum Verbrennen dienenden Luft herrühren.

P. Freda (4) hat über die Ausführung des Schönbein'schen Versuchs (5) der Erzeugung von *Ammoniumnitrit* bei der Verdampfung des Wassers Mittheilung gemacht.

S. Pickering (6) findet abweichend von den Angaben der Lehrbücher den Schmelzpunkt des *Ammoniumnitrats* bei 165 bis 166°. Es krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in wasserfreien Krystallen, welche nur an sehr feuchter Luft zerfliefslich

(1) Vgl. z. B. Luck, JB. f. 1869, 183; Moser, Ann. Phys. [2] 3, 139. — (2) Ann. chim. phys. [5] 14, 367. — (3) Chem. News 38, 240. — (4) Ber. 1878, 1385 (Corresp.). — (5) JB. f. 1862, 94. — (6) Chem. News 38, 267.

sind. Es beginnt bei 185° in Stickoxyd und Wasser sich zu zersetzen (1).

R. Warington (2) hat Seine Versuche über die *Salpeterbildung durch Bacterien* (3) ausführlicher veröffentlicht. Er bestätigt darin durch neue länger fortgesetzte Beobachtungen, daſs dieselbe nur im Dunkeln stattfindet, was mit einer Angabe von A. Downes und T. B. Blunt (4), daſs die Einwirkung des Lichtes für die Entwicklung von Bacterien schädlich sei, übereinstimmt.

F. H. Storer (5) theilt Versuche mit, welche Er über die *Salpeterbildung* angestellt hat und welche gleichfalls für die Schlösing'sche Fermenttheorie (6) sprechen, und namentlich zeigen, daſs die Gegenwart von Eisenoxyd oder Manganhyperoxyd oder von Gyps allein nicht im Stand sei, die Ammoniakverbindungen in Nitrite oder Nitrate zu verwandeln. Auch die von Warington beobachtete Thatsache, daſs die nitrificirenden Keime nur im Dunkeln wirken, dagegen im Lichte zerstört werden, scheint insofern eine Bestätigung gefunden zu haben, daſs die Gegenwart von salpetriger Säure sich besonders deutlich bei den zerschnittenen Torf enthaltenden Mischungen wahrnehmen lieſs, welche wegen ihrer dunklen Farbe besonders geeignet waren, diese Keime vor dem Einfluſs des Lichtes zu schützen.

A. E. Menke (7) hat durch Schmelzen von salpeters. Natron mit Eisenfeilen das *Natriumsalz der untersalpetrigen Säure* $NaNO + 3 H_2O$ in weiſsen nadelförmigen Krystallen dargestellt und sein Verhalten gegen verschiedene Metallsalze näher untersucht. Mit Silberlösung entsteht das schon von Divers (8) erhaltene *untersalpetrigs. Silber*; mit Kupferlösung ein türkisblauer Niederschlag; mit Magnesia-, Mangan-, Zink-, Baryt-, Strontium-, Calciumlösungen entstehen weiſse in Essigsäure lösliche Nieder-

(1) Vgl. Berthelot, JB. f. 1876, 198. — (2) Chem. Soc. J. **33**, 44; Ann. chim. phys. [5] **14**, 562. — (3) JB. f. 1877, 228. — (4) Chem. News **37**, 19. — (5) Sill. Am. J. [3] **15**, 444; Chem. News **37**, 268. — (6) JB. f. 1877, 227. — (7) Chem. Soc. J. **33**, 401; Chem. News **37**, 270. — (8) JB. f. 1871, 285; vgl. auch JB. f. 1877, 220.

schläge; mit Wismuth-, Aluminium-, Blei-, Zinn-, Cersalzen gleichfalls weifse aber in Essigsäure unlöslicheNiederschläge; mit Kobaltchlorür entsteht ein rother, mit Nickelsulfat ein grünlich weifser, mit Quecksilberchlorid ein weifser leicht unter Braunwerden veränderlicher, mit Quecksilberoxydulhydrat ein schwarzer, mit Eisenoxydulsulfat ein olivengrüner, mit Eisenchlorid ein gelber Niederschlag. Aus Goldlösung wird das Metall reducirt; mit Platinchlorid entsteht ein röthlich weifser Niederschlag, durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl gelang es Ihm ein ätherartiges Derivat zu erhalten.

Nach Girard und Pabst (1) lassen sich die als *Nitrosylsulfat* zu betrachtenden sogenannten *Kammerkrystalle* $SO_2{}^{OH}_{ONO}$ leicht erhalten (2), wenn man kalte concentrirte Schwefelsäure mit salpetriger Säure sättigt, oder in Salpetersäure schweflige Säure einleitet, oder endlich am besten durch Verbrennen eines Gemenges von 1 Thl. Schwefel mit 2,5 bis 3 Thl. Kaliumnitrat an feuchter Luft. Mittelst dieses Körpers lassen sich leicht *Nitroso-* oder *Azoverbindungen* darstellen wie Sie es beispielsweise durch die Einwirkung auf Fluoresceïn, Alizarin oder Anilin zeigen. Besser wendet man jedoch zu diesem Zwecke das *Nitrosylchlorid* NOCl an, das man sehr leicht durch Destillation der Kammerkrystalle mit Chlornatrium als eine bei — 5° siedende Flüssigkeit erhalten kann. Ein *Nitrosylbromid* läfst sich in ähnlicher Weise mit Bromnatrium als eine bei 19° siedende leicht zersetzbare Flüssigkeit erhalten. Kaliumnitrat bildet unter den gleichen Umständen die bei 25 bis 30° siedende Untersalpetersäure N_2O_4 die danach als *Nitrosylnitrat* NO_2-ONO aufzufassen wäre.

G. Vulpius (3) hat im Anschlufs an die von L. Liebermann (4) beobachtete Löslichkeit des Schwefels in Essigsäure auch ein beträchtliches Lösungsvermögen derselben für *Phosphor*

(1) Bull. soc. chim. [2] **30**, 531. — (2) JB. f. 1877, 572. — (3) Arch. Pharm. [3] **12**, 38, 229. — (4) JB. f. 1877, 209.

(ca. 1 Proc.) constatirt. Versuche, ob auch die andern Glieder der Fettsäurereihe in ähnlicher Weise auf Schwefel und Phosphor lösend wirkten, ergaben, dafs Ameisensäure nur unerhebliche Mengen von Schwefel aufzunehmen vermag, dafs dagegen die Stearinsäure bedeutende Mengen von Schwefel und Phosphor auflösen kann.

Th. Salzer (1) hat neue Untersuchungen über die *Unterphosphorsäure und deren Salze* (2) mitgetheilt. Bezüglich der Darstellung der Säure selbst hat Er gefunden, dafs die Oxydation des Phosphors erheblich gefördert wird, wenn man gröfsere Mengen davon in demselben Raume der Einwirkung von Luft und Wasser überläfst. Die Bildung der Unterphosphorsäure schreitet dabei mit jener der phosphorigen und Phosphorsäure bis zu der Concentration der Flüssigkeit, bei welcher sie nicht mehr gebildet werden kann, in einem bestimmten Verhältnifs fort. Nur ungefähr der 15. Theil des Phosphors wird in Unterphosphorsäure, weitaus der gröfste Theil in Phosphorsäure übergeführt. Seine frühere Angabe, dafs die Unterphosphorsäure Chlornatrium nicht zersetze, berichtigt Er dahin, dafs auch mit Chlornatrium und schwefels. Natron die Bildung der Krystalle des sauren Hypophosphats erfolgt, nur dauert es etwas längere Zeit, wenn die Flüssigkeit nicht sehr concentrirt ist; man kann sogar das Natriumsalz direct darstellen, wenn man Phosphorstangen theilweise in verdünnte Kochsalzlösung eintaucht und der Oxydation überläfst. *Neutrales Natriumhypophosphat* bildet sich, wenn eine Lösung von 1 Thl. des sauren Salzes in 50 Thl. Wasser mit 1 Thl. einer concentrirten Sodalösung versetzt wird. Die Flüssigkeit bleibt zunächst klar, beim Hinzufügen von mehr Sodalösung scheiden sich schöne Krystalle des neutralen Salzes aus, welche nach W. Fresenius (3) dem monoklinen System angehören; Achsenverhältnifs a : b : c = 2,0435 : 1 : 1,9055; beobachtete Flächen der theils wasserhellen glänzenden Krystallnadeln, theils trüben dickeren Prismen : 0P, 2P∞, ∞P, P, ½P,

(1) Ann. Chem. 194, 28. — (2) JB. f. 1877, 229. — (3) a. a. O.

Spaltbarkeit nach $\infty P \infty$; die optische Achsenebene ist Symmetrieebene. Wird die Lösung des sauren Salzes gleich mit einem Ueberschufs von Sodalösung versetzt, so scheidet es sich in schneeflockenähnlichen Krystallen ab; wird eine heifs gesättigte Lösung des sauren Salzes mit Sodalösung versetzt, so werden die früher erwähnten seideglänzenden Nadeln erhalten. *Zweidrittelunterphosphors. Natron* $Na_3H(PO_3)_2 + 9H_2O$ wird erhalten, wenn man weniger als 1 Gewichtstheil krystallisirtes Natriumcarbonat auf 1 Gewichtstheil des sauren Salzes einwirken läfst. Es bildet nach K. Haushofer stark glänzende lichtbrechende meist tafelförmige Krystalle; monoklin. $\beta = 60^0 34'$. $a:b:c = 1,5788:1:0,4348$. Combinationen $0P . -P . 6P . 3P . -P\infty . \infty P\infty . 4P\infty . 5P\infty . 20P\infty . 4P\infty . 6P\infty$. Optische Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Die Kaliumsalze lassen sich aus der Rohsäure nicht darstellen, da das unterphosphors. von dem phosphorigs. Salz nicht zu trennen ist. Beim Verdunsten der reinen mit Kaliumcarbonat neutralisirten Unterphosphorsäure scheiden sich warzige Krystalle aus, wird noch einmal die gleiche Menge Säure hinzugefügt, so erhält man das *saure Kaliumhypophosphat* $KH . PO_3 . {}^1/_2 H_2O$ in kleinen wasserhellen in der doppelten Menge Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslichen Krystallen, nach Fresenius rhombisch. $a:b:c = 0,6792:1:0,8508$. Combinationen : ∞P, $2\bar{P}2$, untergeordnet $\infty \breve{P} \infty$, $\breve{P}\infty$, $0P$; Spaltbarkeit nach $\infty \breve{P} \infty$. Das neutrale Salz konnte bis jetzt nicht frei von kohlens. Kali erhalten werden, da beide Salze in Wasser gleich löslich zu sein scheinen. Ein *Lithiumsalz* kann durch Zusatz von Unterphosphorsäure zu einer Lösung von kohlens. Lithium als ein in Wasser sehr schwer löslicher krystallinischer Niederschlag erhalten werden. *Neutrales Ammoniumhypophosphat* $(NH_4)_2PO_3 . {}^1/_2 H_2O$ läfst sich durch Uebergiefsen einer fünfprocentigen Unterphosphorsäure mit überschüssigem Ammoniak in quadratischen Säulen erhalten, welche schon an der Luft Ammoniak verlieren, milchig werden und sich in der 30 fachen Menge Wasser lösen. Die Lösung verliert beim Eindampfen Ammoniak, geht in *saures Ammoniumhypophosphat* $NH_4H . PO_3$ über, dessen nadelförmige oder körnige

Krystalle mit dem Kaliumsalz isomorph sind. *Baryumhypophosphate.* Das neutrale Salz $BaPO_3$ erhält man am besten durch Fällen des neutralen Natriumsalzes mit Chlorbaryum als pulverigen in Wasser und Essigsäure sehr schwer löslichen Niederschlag, das saure Salz $BaH_2(PO_3)_2 + 2 H_2O$ durch Auflösen des neutralen in Unterphosphorsäure und Verdunsten der Lösung in nadelförmigen Krystallen, nach Fresenius monoklin $a : b = 1{,}8480 : 1$; $\beta = 57{,}4$; Combinationen : $0P$ und $\infty P \infty$ am Ende ∞P; Spaltbarkeit nach $0P$ und ∞P unvollkommen. Die klaren Krystalle werden beim Erhitzen unter Wasser trübe, sie geben mit etwa der 1000 fachen Menge kalten Wassers eine klare Lösung, welche sich beim Kochen durch Abscheidung von neutralem Salz trübt. *Calciumhypophosphat* $CaPO_3 . H_2O$ wird durch Fällen des Natriumsalzes mit neutralen Calciumlösungen dargestellt. Der ursprünglich gelatinöse Niederschlag wird rasch dichter und körnig, er ist nicht in Wasser, schwierig in Essigsäure, leicht in Salzsäure und Unterphosphorsäure löslich. Ein saures Salz in Krystallen darzustellen gelang jedoch nicht. Auch das saure Natriumhypophosphat giebt beim Fällen mit Chlorcalcium immer nur einen Niederschlag von neutralem Hypophosphat.

J. H. Long (1) hat die Volumenverhältnisse der bei der Einwirkung von *Wasserdampf auf glühende Holzkohlen* entstehenden Gase (Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd) näher untersucht. Er findet, daſs entgegen den Angaben von Bunsen (2) zwischen Kohlensäure und Kohlenoxyd keine einfachen Volumverhältnisse sich zeigen, daſs aber die Bildung von Kohlenoxyd in dem Maſse stetig abnimmt, als die Kohle oxydirt wird. Er schlieſst daraus, daſs durch die Einwirkung von Wasserdampf auf Kohle zunächst Kohlensäure entsteht, welche erst durch weitere Einwirkung der überschüssigen Kohle zu Kohlenoxyd reducirt wird. Ein in den anfangs ausgeführten Analysen

(1) Ann. Chem. 192, 288. — (2) Pogg. Ann. 46, 207; vgl. Langlois, JB. f. 1857, 82.

hervortretender Ueberschufs von Kohlensäure + Kohlenoxyd gegenüber dem Wasserstoff kommt nicht von einem etwa durch Diffusion herrührenden Verlust an Wasserstoff, sondern davon her, dafs in der Kohle Kohlensäure oder Sauerstoff absorbirt enthalten war.

H. Köhler (1) hat gefunden, dafs ein Gemenge von *Kohlensäure und Schwefelwasserstoff* beim Hindurchleiten durch glühende Röhren hauptsächlich zerfällt in Kohlenoxyd, Wasser und freien Schwefel. Ob die Zersetzung einfach nach der Gleichung :

$$CO_2 + H_2S = CO + H_2O + S,$$

oder möglicherweise nach der Gleichung :

$$CO_2 + H_2S = COS + H_2O$$

läfst sich entgültig nicht entscheiden, da bekanntlich das Kohlenoxysulfid in der Hitze, in Kohlenoxyd und Schwefel zerfällt.

E. Monier (2) ergänzt Seine früheren (3) Angaben über die Darstellung von durchsichtiger und in ihren Eigenschaften mit dem Hydrophan übereinstimmender *Kieselsäure* durch eine genauere Beschreibung des hierbei zu befolgenden Verfahrens.

F. Ullik (4) hat beobachtet, dafs die beim Eingiefsen einer etwas verdünnteren Wasserglaslösung in Chlorwasserstoffsäure nach einiger Zeit entstehende durchsichtige *Kieselsäuregallerte* sich durch wiederholtes Behandeln mit Wasser, ohne im geringsten ihren Zusammenhang zu stören, vollkommen auswaschen läfst. Man erhält so eine ganz reine Kieselsäure in Gestalt einer durchscheinenden gelatinösen Masse von ganz unveränderter Form; sie trocknet an der Luft zu einer durchsichtigen in gröfsere oder kleinere Stücke zerspringenden ganz dem Hyalith ähnlichen Substanz ein, welche annähernd die Zusammensetzung SiO_3H_2 besitzt und im spec. Gewicht mit dem Opal übeinstimmt. Rasch zum Glühen erhitzt zerspringen die Stücke zu einem glänzenden Sande, bei allmählich gesteigerter

(1) Ber. 1878, 205. — (2) Compt. rend. 86, 1318. — (3) JB. f. 1877, 238. — (4) Ber. 1878, 2124.

Temperatur kann man jedoch gröfsere unversehrte Stücke erhalten, welche glasartig ganz rein und durchsichtig sind und noch einen gewissen Grad von Hygroscopicität besitzen. Das gleich nach dem Glühen bestimmte spec. Gewicht ist 2,323 also das des Tridymits. Die auf diese Weise erhaltene gelatinöse Kieselsäure besitzt in hohem Grade die Eigenschaften einer Membran und dürfte somit, da man es hier mit einer chemisch genau bekannten Substanz zu thun hat, sehr geeignet sein zum Studium der bei der Dialyse waltenden Gesetze.

J. W. Thomas (1) hat gefunden, dafs die Ungenauigkeit in der Bestimmung des *Kohlenoxyds* durch Absorption mittelst einer salzsauren Lösung von Kupferchlorür in der Bereitung der letzteren insbesondere in der Concentration der Säure seinen Grund habe. Er giebt daher eine Vorschrift zur Darstellung einer solchen Lösung, womit man stets gleichbleibende Resultate erzielt. Wird jedoch eine solche Lösung plötzlich mit Kalilauge neutralisirt, so werden etwa 63 Proc. des Kohlenoxyds wieder in Freiheit gesetzt und bleiben unabsorbirt; wird dagegen die Neutralisation langsam herbeigeführt, so werden nur 4 Proc. entwickelt. Um diesen Fehler zu vermeiden übersättigt Er die Säure vorher mit Ammoniak ehe Er sie mit dem Kupferchlorür zusammenbringt. Er constatirt ferner, dafs die Fähigkeit mancher Salze, wie phosphors. Natron oder schwefels. Natron, mit grofser Begierde *Chlorwasserstoff* zu absorbiren, nicht durch den Krystallwassergehalt dieser Salze bedingt sei, sondern darauf beruhe, dafs sich ein saures Salz und Chlornatrium bildet. Auch Ammoniaksulfat absorbirt die Salzsäure sehr leicht, und kann daher eine concentrirte wässerige Lösung dieses Salzes dazu dienen, um in der oben erwähnten sauren Kupferchlorürlösung mit Vortheil und ohne Entwicklung von Kohlenoxyd die überschüssige Salzsäure zu binden.

E. Paternò (2) hat ein neues Verfahren zur Darstellung

(1) Chem. Soc. J. **33**, 72; Chem. News **37**, 6. — (2) Gazz. chim. ital. **8**, 233.

von *Kohlenoxychlorid* angegeben, darin bestehend, dafs man die beiden gemischten Gase Kohlenoxyd und Chlor durch eine etwa 40 cm lange Glasröhre, welche mit Stückchen Thierkohle gefüllt ist, hindurchtreten läfst. Bei Gegenwart von Thierkohle vollzieht sich die Verbindung beider Gase äufserst rasch und ohne Sonnenlicht nöthig zu haben. Andererseits ist die Verbindung von einer so lebhaften Wärmeentwicklung begleitet, dafs man die mit Thierkohle beschickte Glasröhre von Zeit zu Zeit mit einem feuchten Tuche abkühlen mufs.

F. Jones (1) ist es nach vergeblichen Versuchen, den *Borwasserstoff* durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Masse, welche durch Erhitzen einer Mischung von Magnesiumchlorid und Kaliumborfluorid mit Natrium erhalten wurde, darzustellen, gelungen, durch starkes Glühen von Magnesiumfeilen und Borsäure eine graue zerreibliche Masse zu erhalten, welche bei nachheriger Behandlung mit Salzsäure oder Salpetersäure ein farbloses selbstentzündliches mit prachtvollgrüner Flamme brennendes Gas von unangenehmem Geruch liefert, welches unzweifelhaft aus Borwasserstoff besteht.

Nach E. Bechi (2) sind sämmtliche zur Erklärung des Auftretens der *Borsäure* in den toskanischen Maremmen aufgestellten Hypothesen unzureichend. Er verwirft namentlich eine von Ihm früher aufgestellte, die Zersetzung von *Hayesit* (Calciumborat) durch Wasserdampf und eine neuere von Dieulafait (3), eine ähnliche Zersetzung von *Boracit* (Magnesiumborat) betreffend. Nach Seinen Versuchen werden die genannten Borate viel zu rasch zersetzt, so dafs die Soffioni sehr viel reicher an Borsäure sein müfsten, als sie es wirklich sind; auch müfsten ungeheure Lager dieser Mineralien in der Nähe der Soffioni existiren, die aber trotz aller Borversuche nicht aufzufinden sind. Dagegen ist der ophiolithische Serpentin (Gabbro), dessen Kette mit der Längsausdehnung der Soffioni parallel läuft, beständig

(1) Chem. News 38, 262. — (2) Ber. 1878, 1690 (Corresp.). — (3) JB. f. 1877, 238.

borsäurehaltig. Aufserdem enthält derselbe Schwefelkies, Kalkopyrit und etwa 0,1 Prom. Stickstoff. Wird dieses Gestein mit kohlensäurehaltigem Wasserdampf auf 300° erhitzt und die Dämpfe in Wasser geleitet, so beobachtet man genau dieselben Erscheinungen wie bei den Soffioni. Das Wasser enthält Borsäure und Ammoniaksalze, wird durch Schwefel milchig getrübt, während reichlich Schwefelwasserstoff entweicht.

C. Councler (1) hat gefunden, dafs eine bei Bereitung von flüssigem Borchlorid unter noch nicht näher bekannten Umständen entstehende gelbgrüne Flüssigkeit aus *Boroxychlorid* $BoOCl_3$ besteht. Beim Erhitzen zerfällt dasselbe in Bortrichlorid, Chlor und Borsäureanhydrid entsprechend der Gleichung :

$$3\,BoOCl_3 = BCl_3 + B_2O_3 + 3\,Cl_2.$$

Mit Wasser zersetzt es sich nur langsam in Borsäure, Salzsäure und Chlor. Da die hohe Temperatur der Entstehung gegen die Formel $Bo\begin{cases}OCl\\Cl\\Cl\end{cases}$ spricht, so ist es wahrscheinlicher, dafs es dem Phosphoroxychlorid analog zusammengesetzt ist und dafs das Bor die Rolle eines fünfwerthigen Elementes zu spielen vermag.

Fr. Landolph (2) hat bei Seinen Untersuchungen über die Einwirkung des Fluorbors auf Anethol (s. d. org. Thl. dieses Berichtes) den *Borfluorwasserstoff* $BoFl_3 . 3\,HFl$ isolirt. Er ist frisch bereitet eine farblose Flüssigkeit, welche gegen 130° ohne jedoch einen constanten Siedepunkt zu zeigen, siedet, und sich an feuchter Luft aufserordentlich rasch in Borsäure und Fluorwasserstoffsäure zerlegt.

(1) Ber. 1878, 1108; J. pr. Chem. [2] 18, 371. — (2) Compt. rend. 86, 603.

Metalle.

A. Descamps (1) hat durch Reduction der Arseniate mit Cyankalium oder durch direkte Einwirkung des Arsens auf das Metall eine Reihe von *Metallarsenüren* dargestellt. *Silberarsenür* AgAs, durch Reduction des Arseniats bei möglichst niederer Temperatur dargestellt, ist eine weiſse sehr harte und spröde Metalllegirung vom spec. Gew. 8,51, bei höherer Temperatur umgeschmolzen verliert es Arsen und geht in eine Verbindung Ag_3As von der Dichte 9,01 über. Ein *Goldarsenür* Au_2As durch Reduction von Goldchlorid mit metallischem Arsen erhalten ist ein tief rothes Pulver, welches mit metallischem Arsen unter Cyankalium umgeschmolzen in Au_4As_3 einen gelben Metallkuchen vom spec. Gewicht 16,2 übergeht. *Kupferarsenür* Cu_3As_2 wird als bläulich graue, krystallinische sehr spröde Metallmasse vom spec. Gewicht 6,94 bei der Reduction des Arseniats mit Cyankalium erhalten. Durch Einwirkung von metallischem Arsen auf eine wässerige Lösung eines Kupfersalzes entsteht ein schwärzlicher Niederschlag, welcher durch vorsichtiges Schmelzen unter Borax ein krystallinisches Arsenür Cu_2As von dem spec. Gewicht 7,76 giebt. Beim directen Zusammenschmelzen von Arsen mit Kupfer konnte Er eine Verbindung Cu_3As vom spec. Gew. 7,81 erhalten, welche beim längeren Schmelzen in eine weiſse stahlgraue Masse Cu_6As überging. Ein *Bleiarsenür* PbAs erhält man bei der Reduction von arsens. Blei mittelst Cyankalium als glänzenden Regulus von 9,55 spec. Gewicht. Ein anderes von der Zusammensetzung Pb_3As_4 und dem spec. Gewicht 9,65 entsteht, wenn man Arsendämpfe im Wasserstoffstrom über erhitztes Blei streichen läſst, oder besser, wenn man Blei und Arsen unter Borax bei möglichst niederer Temperatur zusammenschmilzt. Beim stärkeren Erhitzen verliert es Arsen und geht in ein Arsenür Pb_4As_3 vom spec. Gewicht 9,76 und bei noch särkerem Erhitzen in das Arsenür Pb_2As über. Ein *Nickelarsenür* Ni_3As_2 bildet sich bei der Reduction des arsens. Nickels mit Cyan-

(1) Compt. rend. **86**, 1022 und 1065.

kalium als glänzender krystallisirter Metallkuchen vom spec. Gewicht 7,71; unter Borsäure umgeschmolzen oder bei der Reduction von Nickeloxyd mittelst Cyankalium bei gleichzeitig verhandenem metallischem Arsen im Ueberschufs wird eine Metallmasse von der Zusammensetzung Ni_3As erhalten. *Cadmiumarsenür* Cd_3As in ähnlicher Weise durch Reduction des Arseniats mit Cyankalium erhalten stellt eine weifse schwach röthliche Metalllegirung vom spec. Gew. 6,26 dar. *Zinkarsenür* Zn_3As_2 wird beim Leiten von Arsendampf im Wasserstoffstrom über, jedoch nicht bis zum Schmelzen erhitztes Zink in octaëdrischen glänzenden Krystallen oder an den heifseren Theilen der Röhre in seideartigen büschelförmig vereinigten Nädelchen erhalten. Ein Zusammenschmelzen von Zink mit Arsen unter Borax giebt wegen der Flüchtigkeit nur schlechte Resultate. *Eisenarsenür*. Durch Reduction des Arseniats mit Cyankalium entsteht FeAs, beim Zusammenschmelzen von Arsen und Eisenfeilen Fe_3As_2, welches beim stärkeren Erhitzen in compacteres stahlfarbenes sehr sprödes Fe_2As übergeht. *Wismutharsenür* Bi_3As_4 spec. Gewicht 8,45 entsteht beim Zusammenschmelzen von Arsen und Wismuth unter Borsäure, *Zinnarsenür* Sn_2As_3, spec. Gew. 6,56, spröde, krystallinisch und *Antimonarsenür* Sb_2As_3 spec. Gewicht 6,46, krystallinisch, werden in der gleichen Weise erhalten.

C. R. A. Wright und A. P. Luff (1) haben Ihre (2) Untersuchungen über „einige Punkte in chemischer Dynamik" ausführlicher mitzutheilen begonnen. Von der wahrscheinlichen Annahme ausgehend, dafs die Temperatur, bei welchem ein Körper A auf eine Verbindung BC in dem Sinne A + BC = AB + C einzuwirken beginnt, als eine durch einen für jede Substanz constanten Zahlenwerth ausdrückbare Function folgender Factoren — 1) der physikalischen Beschaffenheit der Körper, 2) der bei der Reaction auftretenden Wärmewirkungen, 3) der chemischen Zusammensetzung der Körper — betrachtet

(1) Chem. Soc. J. 33, 1. — (2) JB. f. 1877, 91.

werden könne, haben Sie die Temperaturen bestimmt, bei welchen die reducirende Einwirkung des Kohlenoxyds, Wasserstoffs und gewöhnlichen Kohlenstoffs auf gewisse *Metalloxyde* zuerst bemerkbar wird. Ihre zunächst für *Kupferoxyd* und *Kupferoxydul* erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt :

Reducirendes Agens	CuO			Cu_2O
	gefälltes	aus $Cu(NO_3)_2$	durch Rösten des Metalls	
Kohlenoxyd	60°	125°	146°	110°
Wasserstoff	85	175	172	155
Kohle aus Zucker . . .	390	430	440	380
Kohle aus Kohlenoxyd (durch Einwirkung auf die niederen Oxyde des Eisens erhalten)	350	390	430	345

Danach ergeben sich folgende Schlufsfolgerungen. I. Die Temperatur bei der die Wirkung eines reducirenden Körpers auf ein Metalloxyd zuerst eintritt ist abhängig von dem physikalischen Zustand des Metalloxyds und bei Anwendung von Kohle auch von dem Zustand der letzteren. Die Wirkung des Kohlenoxyds auf *gefälltes* Kupferoxyd beginnt schon unter 100°, Wird es bei dieser Temperatur im Kohlenoxydstrom erhitzt so wird ein von Oxyd beinahe vollkommen freies Kupfer erhalten, welches phyrophorische Eigenschaften besitzt. II. Unter sonst gleichen Verhältnissen beginnt die Wirkung des Kohlenoxyds früher als die des Wasserstoffs und diese wieder früher als die der Kohle. III. Bei der Reduction von Kupferoxydul ist die Anfangstemperatur der Einwirkung nahezu dieselbe wie für Kupferoxyd, was durch die Thatsache sich erklärt, dafs die bei der Reduction von Kupferoxyd auftretende Wärmeentwicklung auf dieselbe Menge abgegebenen Sauerstoffs berechnet, nahezu dieselbe ist, wie bei der Reduction von Kupferoxydul. Ueberhaupt kann als allgemeine Regel gelten, dafs die Temperaturen der Initialwirkungen um so kleiner ist, je gröfser (algebraisch

genommen) die bei der Reduction stattfindende Wärmeentwicklung ist. Bei einer späteren (1) Untersuchung, welche sich auch auf andere Metalloxyde erstreckt, finden Sie die hier aufgestellten Regeln im Allgemeinen bestätigt. Leitet man ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure über reines Eisenoxyd bei Rothgluthhitze, so wird ein Oxyd von nahe der Formel FeO gebildet; die nach 8stündigem Darüberleiten entstehende Verbindung $Fe_{16}O_{17}$ wird auch nach weiterer 8stündiger Fortdauer der Operation nicht mehr verändert. Wird dieses Oxyd mit reinem Eisenoxyd sowie mit bei Walzwerken abfallendem und gereinigtem Eisenoxyduloxyd der Einwirkung der drei Reductionsmittel ausgesetzt, so ergeben sich folgende Temperaturen für die beginnende Einwirkung :

Reductionsmittel	Fe_2O_3 durch Calciniren von $FeSO_4$	Fe_2O_3 durch Glühen von $Fe_2O_6H_6$	Fe_3O_4	$Fe_{16}O_{17}$
Kohlenoxyd	202°	220°	200°	275°
Wasserstoff	260	245	290	305
Kohle	430	430	450	450

Somit ähnliche Verhältnisse wie beim Kupferoxyd und -oxydul. Die Bildungswärme verschiedener Eisenoxyde ist daher wahrscheinlich für constante Mengen von Sauerstoff nahezu dieselbe, was auch von J. Thomsen für Eisenoxydul- und Eisenoxydhydrat auf anderem Wege festgestellt ist. Die Entwicklung von Sauerstoff beim Erhitzen von Manganhyperoxyd führt darauf, die Bildungswärme dieses Oxyds beträchtlich geringer anzunehmen, als die der niederen Oxyde. J. Thomsen findet auch für MnO, H_2O und MnO_2, H_2O die Bildungswärmen 94770 und 58140 auf je 16 Gewichtstheile Sauerstoff berechnet. In Uebereinstimmung mit diesen thermischen Resultaten beginnt bei dem Manganhyperoxyd die Einwirkung des Reductionsmittels beträchtlich früher als bei den niederen *Oxyden des Mangans* :

(1) Chem. Soc. J. 33, 504; Chem. News 38, 238.

Reductionsmittel	hauptsächlich MnO_2		Mn_3O_7 amorph	Mn_3O_4 amorph	MnO amorph
	Mn_7O_{13} amorph	$Mn_{15}O_{28}$ krystallinisch			
Kohlenoxyd	unter 15°	87°	97°	240°	bei 600° noch keine Einwirkung
Wasserstoff	145°	190	240	255	ebenso
Kohle	260	390	410	430	ebenso
Erste Entwickl. von Sauerstoff	260	390	nahezu Weifsgluth	noch nicht bei Weifsgluth	ebenso

Nahezu ähnliche Resultate wurden mit den verschiedenen *Oxyden* des *Bleies, Kobalts* und *Nickels* erhalten.

Reductionsmittel	Blei			Kobalt		Nickel	
	PbO	Mennige	PbO_2	CoO	$Co_{12}O_{19}$	NiO	Ni_9O_{11}
Kohlenoxyd	160 bis 185°	200°	80°	155°	unterhalb — 11°	120°	80°
Wasserstoff	190 „ 195	230	140	165	110	220	65
Kohle	415°	330	260	450	260	450	145
Erste Sauerstoffentwicklung	—	oberhalb 360	260	—	260	—	145

Sie finden ferner, dafs die Bildung eines Carbonats bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Metallhyperoxyd nicht auf einer directen Verbindung der beiden Bestandtheile beruht, sondern dafs z. B. bei der Bildung von Bleicarbonat aus Bleihyperoxyd und Kohlenoxyd die Reaction in folgenden zwei Stadien verläuft :

I. $PbO_2 + CO = PbO + CO_2$ und
II. $PbO + CO_2 = PbCO_3$.

J. S. Johnson (1) hat im Anschlufs an das früher von ihm (2) erhaltene Kaliumtrijodid und zur Entscheidung der Frage,

(1) Chem. Soc. J. 33, 183; Chem. News 37, 110. — (2) JB. f. 1877, 241.

ob demselben die Formel KJ_3 oder ein Multiplum derselben zukomme, *Polyjodide* dargestellt, in welchen gleichzeitig zwei verschiedene Metalle enthalten waren. Wird eine Lösung von Jodsilber und Jodkalium im Verhältnifs von 1 Mol. AgJ auf 1 Mol. KJ mit Jod versetzt, so scheidet sich lange bevor die Verbindung $AgKJ_6$ erreicht ist, Jodsilber aus, das blos auf Zusatz neuer Mengen von Jodkalium wieder in Lösung gebracht werden kann. Erst wenn die Jodide des Silbers und Kaliums und freies Jod in einem Verhältnifs AgK_3J_{12} zusammengebracht werden, findet eine klare Lösung statt, aus welcher sich beim Verdunsten zuerst Krystalle von Kaliumsilberjodid, dann solche von Kaliumtrijodid und endlich Krystalle eines Kaliumsilberpolyjodids von der Zusammensetzung $AgK_3J_{12}, KJ + 5 H_2O$ ausscheiden. Die Krystalle sind meistens schwarz und von eigenthümlichem Glanz, sie sind sehr zerfliefslich, verwittern aber trotzdem über Schwefelsäure. Bei Versuchen ein entsprechendes Kaliumthalliumpolyjodid TlK_3J_{12} zu erhalten, erhielt Er immer nur ein schon von Wilm (1) entdecktes Polyjodid, welches Er, wie der Entdecker, $KTlJ_4$ und nicht wie Rammelsberg (2) $K_3Tl_2J_9 + 3 H_2O$ zusammengesetzt fand, nur glaubt Er, dafs das Salz noch 2 Mol. H_2O enthalte. Er hat ferner den beim Fällen einer jodhaltigen Jodkaliumlösung mit essigs. Blei entstehenden Niederschlag (3) genauer untersucht und für denselben eine ziemlich complicirte Formel $Pb_8C_{36}H_{54}O_{28}K_6J_{17}$ (?) aufgefunden.

J. Thomson (4) bestätigt, dafs im Gegensatz zu der gewöhnlichen Annahme, beim Erhitzen einer bei 30° gesättigten Lösung von *krystallisirtem schwefels. Natron* scheide sich wasserfreies Salz aus, hierbei ein Salz entsteht, das noch 1 Mol. Wasser enthält. Die Existenz dieses Salzes erklärt sich aus der von Coppet (5) beobachteten Thatsache, dafs das wasserfreie Salz eine Temperaturerhöhung hervorbringt, die selbst den Siedepunkt des Wassers übersteigen kann. Auch die thermische Analyse zeigt,

(1) JB. f. 1864, 251. — (2) JB. f. 1870, 356. — (3) Piffard, JB. f. 1861, 140; Dossios und Weith, JB. f. 1869, 220. — (4) Ber. 1878, 2042. — (5) JB. f. 1874, 42.

dafs das erste Wassermolekül mit bedeutend gröfserer Wärmetönung (2360 cal.) aufgenommen wird als die folgenden 9 Mol., bei deren Aufnahme die Wärmetönung für das einzelne nur 1873 cal. beträgt. Beim Erhitzen des *krystallisirten kohlens. Natrons* scheidet sich gleichfalls ein wasserärmeres Salz ab, welches noch 2 Mol. H_2O und nicht wie gewöhnlich angenommen wird nur 1 Mol. H_2O enthält, das aber an trockener Luft sehr leicht noch 1 Mol. H_2O verliert. Die thermische Untersuchung zeigt, dafs das erste mit einer Wärmeentwicklung von 3382 cal., das zweite mit 2284 cal., das dritte und vierte jedes mit 2109 cal. aufgenommen wird. Die Wassermoleküle sind danach nicht gleich stark gebunden.

R. Godeffroy (1) hat zur Vervollständigung Seiner früheren Untersuchungen (2) über Cäsium- und Rubidiumverbindungen einige neue Doppelsalze dieser Metalle dargestellt. *Cäsium-Palladiumchlorür* $PdCl_2, 2\,CsCl$ krystallisirt aus der wässerigen Lösung in büschelförmig gruppirten Nadeln von dunkelrothbrauner Farbe und schönem Glanz. *Cäsium-Manganchlorür* $2\,(MnCl_2, 2\,CsCl) + 5\,H_2O$. Aufser dem krystallinischen Niederschlag der wasserfreien Verbindung, welcher beim Vermischen der salzsauren Lösungen von Manganchlorür und Cäsiumchlorid entsteht, wird noch beim freiwilligen Verdunsten der über dem Niederschlag befindlichen Flüssigkeit ein Salz in kleinen monoklinen Prismen von röthlicher Farbe und obiger Zusammensetzung erhalten. Wird das Salz in Wasser gelöst, so krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten ein Salz $MnCl_2, 2\,CsCl_2 + 3\,H_2O$ in grofsen blafsrothen Krystallen heraus. *Rubidium-Manganchlorür* $MnCl_2, 2\,RbCl + 3\,H_2O$ bildet sich beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösungen von Manganchlorür und Rubidiumchlorid in grofsen blafsrothen in Wasser leicht, in Alkohol unlöslichen Krystallen. Aus seiner concentrirten Lösung wird es durch starke Salzsäure wasserfrei als krystallinisches Pulver gefällt. *Rubidium-Cadmiumchlorid* $CdCl_2, 2\,RbCl$ wird beim Eindampfen

(1) Arch. Pharm. [3] 12, 47. — (2) JB. f. 1876, 227.

der salzsauren Lösungen von Cadmiumchlorid und Rubidiumchlorid als krystallinische Ausscheidung erhalten. Ist jedoch Cadmiumchlorid im Ueberschufs vorhanden, so krystallisirt ein anderes Doppelsalz in langen seideglänzenden harten Nadeln von der Formel 6 ($CdCl_2$, RbCl) + 3 H_2O, aus deren Mutterlauge beim Eindampfen zur Trockene und nachherigem Auflösen in Wasser grofse wohl ausgebildete Prismen eines Salzes 4 ($CdCl_2$, RbCl) + H_2O zu erhalten sind. *Rubidium-Quecksilberchlorid* $HgCl_2$, 2RbCl. Beim Vermischen der neutralen Lösungen beider Salze und Eindampfen erhält man kleine nadelförmige Krystalle des wasserfreien Salzes; wird es in Wasser gelöst und freiwillig verdunstet, so scheiden sich grofse farblose Prismen des Salzes $HgCl_2$, 2 RbCl + 2 H_2O aus; beim Eindampfen der gemischten wässerigen Lösungen gleicher Gewichtstheile Quecksilberchlorid und Rubidiumchlorid bildet sich ein dichter krystallinischer Brei von seideglänzenden Nadeln eines Doppelsalzes $(HgCl_2)_3$, RbCl. Dasselbe verliert beim Erhitzen auf 50° einen Theil des Quecksilberchlorids und verwandelt sich nach und nach in ein Salz $HgCl_2$, RbCl. *Rubidium-Goldchlorid* $AuCl_3$, RbCl entsteht beim Vermischen der nicht zu verdünnten Lösungen als goldgelber Niederschlag, der in Wasser gelöst beim Verdunsten lange goldgelbe prismatische salpeterähnliche Krystalle liefert. Beim Erhitzen gehen sie zuerst in röthlich braunes Rubidium-Goldchlorür über; bei Glühen werden sie leicht vollständig in Rubidiumchlorid und Gold zersetzt. *Cäsium-Goldchlorid* $AuCl_3$, CsCl krystallisirt in kleinen röthlich gelben nadelförmigen Krystallen, welche in Wasser, Alkohol und Aether schwieriger löslich sind als das Rubidiumsalz.

G. Brügelmann (1) hat noch weitere Angaben über die Darstellung und das krystallographische Verhalten von *Kalk, Strontian und Baryt* im krystallisirten Zustande (2) gemacht. Die Darstellung gröfserer Krystalle gelingt nur, wenn zwischen 15 bis 20 g betragende Mengen der salpeters. Salze angewandt

(1) Ann. phys. [2] 4, 277. — (2) JB. f. 1877, 248.

werden. Auch isomorphe Mischungen in gut ausgebildeten, allerdings mikroskopischen Krystallen lassen sich auf diese Weise erhalten. Die Spaltbarkeit ist mit den Würfelflächen parallel; die Durchsichtigkeit ist bei gut ausgebildeten Exemplaren eine vollkommene. Treten dagegen Störungen bei der Bildung ein, so entstehen einerseits charakteristische Wachsthumserscheinungen andererseits Unebenheiten der Oberfläche, welche die Durchsichtigkeit beeinträchtigen. Das spec. Gewicht der krystallisirten Oxyde wurde gefunden: CaO = 3,251; SrO = 4,750; BaO = 5,722, daraus berechnet sich das spec. Volumen CaO = 17,225; SrO = 21,789; BaO = 26,739. Es ist bemerkenswerth, daſs die von Kopp aufgefundene Thatsache, wonach Verbindungen, welche bei ähnlicher atomistischer Zusammensetzung gleiche Krystallform besitzen, im Allgemeinen sehr nahe dasselbe spec. Volumen haben, gerade hier trotz analoger Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften keine Geltung hat, obgleich dennoch eine Regelmäſsigkeit darin besteht, daſs die für den Strontian gefundene Zahl, das arithmetische Mittel aus den für Kalk und Baryt gefundenen Werthen ist.

R. Faſsbender (1) theilt weitere Beobachtungen über *Doppelsalze des Calciumsulfats mit anderen Salzen* mit. Das früher (2) erwähnte Doppelsalz $CaSO_4$, K_2SO_4, 2 KCl + H_2O existirt nicht, sondern es ist Calcium-Kaliumsulfat, dem mit groſser Hartnäckigkeit Chlorkalium anhängt. Auſser dem früher erwähnten Doppelsalze $CaSO_4$, $(NH_4)_2 SO_4 + H_2O$ wird beim Eintragen von Kaliumsulfat in eine mit Gyps gesättigte Ammoniumsulfatlösung, oder bei der Digestion des Calcium-Kaliumsulfats mit concentrirter Ammoniumsulfatlösung, oder endlich bei der Digestion von Gyps mit Lösungen von schwefels. Kali und Ammoniak ein Doppelsalz $CaSO_4$, $(KNH_4) SO_4 + H_2O$ erhalten. Analoge Natriumsalze scheinen nicht zu existiren, wenigstens waren alle Bemühungen sie zu erhalten vergebens (3); auch

(1) Ber. 1878, 1968. — (2) JB. f. 1876, 231. — (3) Vgl. Ditte, JB. f. 1877, 246.

werden die erwähnten Doppelsalze durch gesättigte Lösungen von Natriumsulfat oder anderer Natriumsalze unter Abscheidung von krystallisirtem Gyps zersetzt. Wird in einer mit Gyps gesättigten Salzlösung durch Eintragen oder Lösen eines anderen Salzes die Löslichkeit des Calciumsulfats verringert, so wird bei gewöhnlicher Temperatur stets Gyps gefällt, werden jedoch kochende Salzlösungen in derselben Weise behandelt, so wird Anhydrit gefällt. Am schönsten gelingt dieser Versuch mit einer mit Kochsalz und Gyps gesättigten Lösung und mit Magnesiumsulfat.

J. H. S. Aumann (1) hat die Versuche von Mallet (2) über die theilweise Reduction der alkalischen Erden durch Aluminium auch auf die *Magnesia* ausgedehnt. Im Kohlentiegel wurde ein Stückchen Aluminiummetall in Magnesia eingebettet, der mit einer Kohlenplatte verschlossene Tiegel in einen größeren Graphittiegel gesetzt, die Zwischenräume mit Kohlenpulver ausgefüllt und auf die höchste mittelst eines Windofens zu erreichende Temperatur erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich die Magnesia compacter und härter geworden, konnte übrigens leicht von dem unveränderten Aluminium getrennt werden. An verschiedenen Stellen der Masse wurden durchscheinende Flecken wahrgenommen, welche schon unter schwacher Vergrößerung aus kleinen Kryställchen bestehend sich erwiesen. Beim Lösen in Salzsäure blieben dieselben als mikroskopische farblose transparente Kryställchen von zweierlei Form zurück. Die einen waren dünne hexagonale Schüppchen und bestanden aus reiner Thonerde, die anderen reguläre Octaëder hatten die Zusammensetzung des *Spinells*. Der Gesammtgehalt an Magnesia ergab sich etwas geringer nach dem Glühen als vorher und zeigte, daſs ein kleiner Theil der Magnesia durch das Aluminium zu Magnesium reducirt wurde, welches sich bei der hohen Temperatur verflüchtigt hatte.

(1) Chem. News 38, 108. — (2) JB. f. 1877, 251; f. 1876, 238.

J. W. Mallet (1) hat die Bildung von *Stickstoff-Magnesium* beim Verbrennen von Magnesium bei ungenügendem Luftzutritt wahrgenommen. Wenn man brennendes Magnesiumband in einen Porzellantiegel hält, oder noch besser Magnesiumfeile darin bis zur Entzündung erhitzt, so erhält man eine grünlich gelbe Masse, welche auf Zusatz von Wasser oder Alkalien reichlich Ammoniak entwickelt. Nach Ihm lassen sich auf diese Weise von 100 Thl. Magnesium etwa 25 bis 27 Thl. in Nitrid Mg_3N_2 verwandeln.

Pichard (2) theilt als Resultat einer Untersuchung über die *Alkalinität der Magnesiumcarbonate oder Silikate* folgendes mit: Die künstlichen oder natürlichen freien gemischten oder verbundenen Magnesiumcarbonate besitzen eine alkalische Reaction für Lakmuspapier. Es genügt ein Tausendstel Carbonat, um dem Gemenge oder der Verbindung jene Eigenschaft zu ertheilen. 2) Die natürlichen Magnesia enthaltenden Silikate besitzen eine alkalische Reaction, die schon bei wenigen Tausendstel zum Vorschein kommt. 3) Die natürlichen Silikate der Thonerde, des Kaliums, Natriums, Calciums isolirt oder verbunden sind dagegen vollkommen neutral.

L. F. Nilson u. O. Pettersson (3) haben eine ausführliche Abhandlung über Darstellung und Valenz des *Berylliums* veröffentlicht. Die zur Darstellung des Metalls verwendete Beryllerde stammte aus ausländischen Smaragden, welche durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat aufgeschlossen wurden. Das aufgeschlossene Material wurde dann mit Salzsäure behandelt, die Kieselsäure auf dem gewöhnlichen Wege entfernt, die Thonerde zum gröſsten Theil als Alaun abgeschieden und danach mit Ammoniumcarbonat gefällt, die Beryllerde in einem geeigneten Ueberschuſs desselben gelöst und sodann durch Kochen in einer groſsen Platinschale abgeschieden. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt und dann aus der nur noch

(1) Chem. News **38**, 39. — (2) Compt. rend. **87**, 797. — (3) Ann. Phys. [2] **4**, 554; Ann. chim. phys. [5] **14**, 426.

Spuren von Kalk enthaltenden Beryllerde durch Glühen mit Kohlenstoff im Chlorstrom Chlorberyllium dargestellt. Versuche aus demselben das Metall durch Elektrolyse abzuscheiden, scheiterten daran, dafs das geschmolzene Chlorid selbst für einen starken Strom undurchdringlich ist; dagegen gelang die Reduction des Chlorids durch metallisches Natrium vollkommen, wenn dieselbe in einem starkwandigen hohlen eisernen Cylinder, der mit einer Schraube luftdicht verschlossen werden konnte, ausgeführt wurde. Wird der Cylinder im Windofen nur bis zur Rothgluth erhitzt, so ist die Reduction eine vollkommene, ohne dafs das Eisen angegriffen wird; das metallische Beryllium hat sich hauptsächlich in dem oberen Theil des Kochsalzes als ein Gewebe von meistens mikroskopischen Krystallen angesammelt. Wird jedoch der Cylinder anhaltend bis zum Weifsglühen erhitzt, so findet man die Wände desselben angegriffen und im unteren Theile der Schmelze eine schwere krystallinische Legirung von Beryllium mit Eisen. Das metallische Beryllium ist ein graues oder weifslich graues Metall von der Farbe des Stahls oder des Zinns; es ist immer krystallisirt und kommt entweder in kleinen dünnen Flittern oder Dendriten, manchmal sogar in deutlich erkennbaren prismatischen Krystallen oder bisweilen zu kleinen Kugeln geschmolzen vor. Das spec. Gewicht ist bei $9^0 = 1,9101$, es ist sehr hart und spröde, der Schmelzpunkt liegt sehr hoch; es erleidet an der Luft keine Veränderung, auch im Sauerstoff oder Schwefeldampf erhitzt, wird es bei Rothgluth noch nicht angegriffen. In der Oxydationsflamme des Bunsen'schen Brenners überzieht es sich mit Oxyd und geht allmählich vollkommen in Beryllerde über. Wasser wird weder bei gewöhnlicher noch höherer Temperatur davon zerlegt, verdünnte Säuren werden jedoch unter stürmischer Wasserstoffentwicklung zersetzt. Im Chlorstrom erhitzt bildete sich unter lebhaftem Erglühen Chlorberyllium, eine kleine Menge von Eisenchlorid und ein unveränderlicher aus Beryllerde bestehender Rückstand, was beweist, dafs das angewandte Metall mit etwas Eisen (2,08 Proc.) und einer nicht unbeträchtlichen Quantität Beryllerde (9,99 Proc.) verunreinigt war. Aufser diesen und

einer kleinen Menge Kieselsäure (0,99 Proc.) enthielt das Metall keine Verunreinigungen. Zieht man diese Verunreinigungen in Rechnung, so berechnet sich danach das spec. Gewicht des reinen Berylliums = 1,64. Die spec. Wärme desselben (s. den physikalischen Theil S. 70) wurde im Mittel von vier Bestimmungen und unter Berücksichtigung der Verunreinigungen = 0,4084 gefunden. Aus dieser spec. Wärmebestimmung, welche nur mit dem anderthalbfachen des gewöhnlich dem Beryllium beigelegten Atomgewichts eine dem Dulong - Petit'schen Gesetz entsprechende Atomwärme (5,64) liefert; aus der durch diese Annahme sich ergebenden Uebereinstimmung der Molekularvolumina von Thonerde (25,75) und Beryllerde (25,20); aus der mit der der Thonerde (20,3) ziemlich übereinstimmend gefundenen Molekularwärme der Beryllerde (18,68); aus dem Atomvolumen des Berylliummetalls (8,41), welches mit dem des Eisens (7,20), Chroms (7,20), Aluminiums (10,32) nur unter dieser Annahme übereinstimmt, unter Annahme des bisherigen Atomgewichts dagegen ein Atomenvolumen (5,73) ergeben würde, das mit Ausnahme von Bor und Kohlenstoff geringer als das Volumen irgend eines Elements wäre — ziehen Sie den Schlufs, dafs dem Beryllium das Atomgewicht 13,8 beizulegen sei. Sie betrachten das Beryllium als ein vermittelndes Glied zwischen den Metallen der Aluminiumgruppe und den seltenen Gadolinit- und Ceritmetallen. Wie den Oxyden dieser seltenen Erdmetalle die Formel Me_2O_3 beigelegt werden mufs, obgleich dieselben ausgeprägte basische Eigenschaften besitzen, so dafs sie Kohlensäure aufnehmen und selbst Dicarbonate bilden können, so dürfen auch jetzt die basischen Eigenschaften der Beryllerde nicht mehr zu Gunsten der Formel BeO angeführt werden. Auch die Unfähigkeit der Beryllerde einen Alaun zu bilden, findet ein vollkommenes Seitenstück bei diesen seltenen Erden, deren alkalische Doppelsulfate nach der Formel $3K_2SO_4$, $Me_2(SO_4)_3$ zusammengesetzt sind, mit denen das Berylliumdoppelsulfat unter Zugrundelegung des neuen Atomgewichts gleichfalls übereinstimmt, nämlich

$(K_2SO_4)_3$, $Be_2(SO_4)_3 + 6 H_2O$. Auch die krystallisirten Chlorverbindungen

$Be_2Cl_6 + 12 H_2O$	$Er_2Cl_6 + 12 H_2O$
$Al_2Cl_6 + 12 H_2O$	$Y_2Cl_6 + 12 H_2O$
$Fe_2Cl_6 + 12 H_2O$	$La_2Cl_6 + 12 H_2O$
$Cr_2Cl_6 + 12 H_2O$	$Di_2Cl_6 + 12 H_2O$,

sowie die Zusammensetzung der Platonitrite und Platojodonitrite der selenigs. Salze u. s. w. weisen der Beryllerde ihren Platz neben denen der andern Sesquioxyde an. Sie erinnern ferner noch an die übereinstimmende Krystallform der Thonerde und Beryllerde, an die Flüchtigkeit des Chorids, an die Dissociation des Chlorids in wässeriger Lösung, an die großse Neigung basische Salze zu bilden, an die Eigenschaft der Beryllerde nach dem Glühen in Säuren unauflöslich zu sein, endlich an die übereinstimmende Zusammensetzung der Doppelfluoride von Beryllium und Aluminium

$$NaFl, Be_2Fl_6 ;\ NaFl, Al_2Fl_6 \text{ und } KFl, Be_2Fl_6 ;\ KFl, Al_2Fl_6$$

lauter Verhältnisse, welche Ihrer Ansicht nach die Gründe, die man etwa aus dem periodischen Gesetz von Mendelejeff und L. Meyer (1) für die Bivalenz des Berylliums geltend machen wollte, an Zahl und Beweiskraft bedeutend überwiegen.

A. Henze (2) erklärt die eigenthümliche Oxydation des metallischen *Aluminiums* (3), wenn es mit Quecksilber oder dessen Salzen zusammengerieben wird, dadurch, dafs das elektropositive Aluminium mit dem elektronegativen Quecksilber ein galvanisches Element bildet, welches die auf dem Metall condensirten Wasserdämpfe zersetzt, in Folge dessen das Aluminium oxydirt wird. Dafür spricht der Umstand, dafs man mit trockenem Aluminium und Quecksilber diese Oxydation nicht hervorrufen kann, sowie die Thatsache, dafs man diese Oxydation auch mit anderen elektronegativen Metallen hervorrufen kann. Legt man Aluminium auf angefeuchtetes Platin und drückt es ein wenig, so erhält man dieselben federartigen Gebilde von Aluminium-

(1) JB. f. 1870, 9; f. 1871, 5. — (2) Dingl. pol. J. 227, 277. — (3) JB. f. 1874, 268.

oxyd; ebenso gelingt der Versuch mit Silber, Zinn und vielleicht auch mit gut leitender Gaskohle.

C. Jehn (1) hat in Uebereinstimmung mit Casamajor (2) beobachtet, dafs wenn *Aluminium* amalgamirt wird, es aufserordentlich leicht oxydirt wird. Sowie das mit Quecksilber und angesäuertem Wasser behandelte Metall trocken geworden ist, wachsen weifsliche Wülste von Thonerde heraus, zwischen denen sich winzige Quecksilberkügelchen wahrnehmen lassen. Dasselbe ist der Fall, wenn Aluminium mit Quecksilber oder Quecksilberchlorid gerieben wurde. Eine erwähnenswerthe Erwärmung oder gar ein Heifs- und Kochendwerden nach Casamajor hat Er dagegen nicht beobachtet.

A. Cossa (3) hat wie früher Horner (4) in verschiedenen Pyromorphiten nun auch in Apatiten, Scheeliten, Osteolithen, in Coprolithen und im Staffelit von Nassau *Didym* und *Cer* sowie *Lanthan* nicht nur spectralanalytisch nachgewiesen, sondern auch in der Form von Oxalaten abgeschieden. Auch im Marmor und in den Knochen wurden von Ihm Ceritmetalle gefunden, so dafs es scheint, dafs dieselben in der Natur sehr verbreitet sind.

H. G. Greenish (5) hat Angaben über Darstellung und Verunreinigungen des *Ceriumoxalats*, das in die britische Pharmacopoe eingeführt ist, gemacht.

F. Frerichs und F. Smith (6) haben eine ausführliche Abhandlung über *Didym-* und *Lanthanverbindungen* veröffentlicht. Nach einer wesentlich polemischen Einleitung, worin Sie sich gegen die Unzulässigkeit des Clève'schen (7) Verfahrens, aus mehreren von Demselben untersuchten Doppelsalzen des Lanthans und Didyms die Dreiwerthigkeit dieser Elemente abzuleiten, aussprechen, beschreiben Sie zunächst die von Ihnen befolgte Methode zur Abscheidung und Trennung des Lanthans und Didyms. Gepulverter Cerit wurde in bekannter Weise mit

(1) Ber. 1878, 860; Arch. Pharm. [3] 12, 126. — (2) JB. f. 1876, 281. — (3) Ber. 1878, 1837 (Corresp.); Compt. rend. 87, 377. — (4) JB. f. 1872, 241. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 7, 909. — (6) Ann. Chem. 191, 331. — (7) JB. f. 1874, 257 u. ff.

Schwefelsäure aufgeschlossen und die Lösung mit Oxalsä
gefällt. Das nach dem Glühen unter wiederholtem Anfeucht
mit Salpetersäure erhaltene Gemenge von Didymoxyd, Lantha
oxyd und Ceroxyd wurde mit einer grofsen Menge Wass
(auf 500 g Oxyd etwa 5 l Wasser) mehrere Tage gekocht, u
während dieser Zeit eine sehr verdünnte Salpetersäure langs
eingetröpfelt, wodurch die Oxyde des Didyms und Lantha
sich lösten, das Ceroxyd dagegen sich nicht veränderte. I
Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt, abgedampft und na
Behandeln mit Schwefelwasserstoff durch eine concentrirte K
liumsulfatlösung gefällt. Aus dem Gemenge von Didym- u
Lanthankaliumsulfat wurde durch Zersetzen mit Natriumcarl
nat, Lösen der ausgeschiedenen Carbonate in Salpetersäure, Fäll
mit Oxalsäure und Glühen ein nur aus Didym- und Lantha
oxyd bestehendes Gemenge erhalten. Zur Trennung der beid
Oxyde wurde entweder das Erk'sche (1) Verfahren befolgt od
die Lösung von Didym- und Lanthannitrat mit soviel Schwef
säure versetzt, dafs nur ein Theil des Lanthans in Sul
verwandelt werden konnte. Nach einigen Tagen schied sich da
auf durch Alkohol das darin unlösliche Lanthansulfat ab, welcl
durch Umkrystallisiren zu reinigen war. Die jetzt Didymnit
vorwiegend enthaltende alkoholische Lösung wurde durch Desl
lation vom Alkohol befreit und mit so viel Schwefelsäure ve
setzt, dafs auch ein Theil des Didyms in Sulfat überging. Na
4 bis 5 Tagen wurde wieder durch Alkohol der gröfste Th
der Sulfate entfernt, die Lösung eingedampft und das trocke
Gemenge von Didymnitrat mit wenig Didym- und Lanthansul
in einem Platintiegel vorsichtig erhitzt, so dafs nur das Nit
zerstört wurde, während die Sulfate unverändert blieben, welc
durch Auswaschen mit Eiswasser entfernt werden konnten. V
den auf diese Weise erhaltenen reinen Didym- und Lanthanve
bindungen wurden näher untersucht: *Didymplatinchlorid* 2 DiC
$3 PtCl_4 + 24 H_2O$, durch Vermischen der concentrirten Lösung

(1) JB. f. 1874, 319.

und Abdampfen erhalten. Schöne dunkelorange Tafeln. Das von Marignac (1) beschriebene Doppelsalz 4 $DiCl_3$, 3 $PtCl_4$ + 36 H_2O (Di = 95) und das von Clève (2) $DiCl_3$, $PtCl_4$ + 11 H_2O konnten Sie nicht erhalten. *Didymgoldchlorid* 2 $DiCl_3$, 3 $AuCl_3$ + 21 H_2O, schöne glänzende gelbe sehr zerfliefsliche Tafeln. Die beiden Cleve'schen Salze $DiCl_3$, $AuCl_3$ + 10 H_2O und $DiCl_3$, $AuCl_3$ + 20 H_2O wurden gleichfalls von Ihnen nicht erhalten. *Didymoxychlorid* DiOCl bildet sich rein beim Glühen von Didymoxyd im Chlorstrom. *Didymzinkbromid* 2 $DiBr_3$, 3 $ZnBr_2$ + 36 H_2O, röthlichbraune, strahlenförmig anschiefsende, zerfliefsliche Nadeln. *Didymnickelbromid* 2 $DiBr_3$, 3 $NiBr_2$ + 18 H_2O, kleine bräunlich gefärbte Krystalle. *Didymzinkjodid* 2 DiJ_3, 3 ZnJ_2 + 24 H_2O, kleine gelbe zerfliefsliche Tafeln. *Didymkaliumjodid* konnte nicht erhalten werden. Es krystallisirte stets reines Jodkalium heraus, während in der Mutterlauge Joddidym blieb. *Didymfluorid* 2 $DiFl_3$, 3 HFl, gallertartiger Niederschlag, der zu einer hellrosarothen Kruste eintrocknet. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Fällen mit Kieselflufssäure. Ein höheres *Didymoxyd* Di_4O_9 von kastanienbrauner Farbe bildet sich beim Einleiten von Sauerstoff in zur Rothgluth erhitztes Didymoxyd bis zur Gewichtsconstanz. *Didymsulfür* Di_2S_3, durch Erhitzen von Didymoxyd im Schwefelkohlenstoffdampf zu erhalten, besitzt eine gelbe, zuweilen bräunliche Farbe und löst sich in Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. *Didymnitrat* $Di(NO_3)_3$ + 6 H_2O, schöne grofse violette Krystalle, giebt mit anderen Nitraten gut krystallisirbare Doppelsalze. *Didymzinknitrat* 2 $Di(NO_3)_3$, 3 $Zn(NO_3)_2$ + 69 H_2O, sehr rasch zerfliefsende Tafeln. *Didymnickelnitrat* 2 $Di(NO_3)_3$, 3 $Ni(NO_3)_2$ + 36 H_2O, grofse hellgrüne zerfliefsliche Tafeln. *Didymkobaltnitrat*, 2 $Di(NO_3)_3$, 3 $Co(NO_3)_2$ + 48 H_2O, dunkelrothe äufserst zerfliefsliche Krystalle. *Didymnitrit* durch Behandeln von Didymchlorid mit Silbernitrit konnte nur in Form einer bräunlich schwarzen klebrigen Flüssigkeit erhalten werden. *Didymhypochlorit*

(1) In der JB. f. 1873, 268 citirten Abhandlung. — (2) JB. f. 1874, 259.

$Di(ClO)_3$, dünne beinahe farblose Tafeln, welche sich beim Abdampfen der durch Einleiten von Chlor in durch Wasser suspendirtes Didymhydroxyd entstandenen Lösung bilden. *Didymsulfate: Basisches* $Di_2(SO_4)_3$, $Di_2(OH)_6$, gallertartiger Niederschlag auf Zusatz von Ammoniak zu dem neutralen Salz entstehend. *Sechsfach gewässertes neutrales* $Di_2(SO_4)_3 + 6 H_2O$ wird bei der Krystallisation einer stark sauren Lösung in schönen rosafarbenen Krystallen erhalten. *Neunfach gewässertes neutrales* $Di_2(SO_4)_3 + 9 H_2O$, scheidet sich beim langsamen Erwärmen einer kalt gesättigten Lösung auf dem Wasserbade in schönen rosarothen Krystallen aus, welche bei 200° nur zwei Drittel ihres Krystallwassers verlieren. Saure Sulfate zu erhalten gelang nicht. *Didymselenat* $Di_2(SeO_4)_3 + 6 H_2O$, schöne rosenrothe Prismen. Cleve beschrieb Salze mit 5, 8 und 10 Mol. H_2O. *Didymselenit* $Di_2(SeO_3)_6 + 6 H_2O$, gallertiger zart roth gefärbter Niederschlag, nach Clève $Di_2(SeO_3)_3$, $SeO_2 + 4 H_2O$. *Monodidymphosphat* $DiPO_4 + H_2O$, weifser oder röthlicher Niederschlag. *Didymtriphosphat* $Di_2(PO_4H)_3$, *Didympyrophosphat* $Di_2(P_2O_7H_2)_3$ und *Didymmetaphosphat* $Di_2(PO_3)_3$ sind der vorhergehenden Verbindung aufserordentlich ähnlich. *Didymphosphit* $Di_2(PO_3H)_3$ gleicht ebenfalls den Phosphaten vollständig. *Didymarsenat* $Di_2(AsO_4H)_3$, blafsrosarother gelatinöser Niederschlag, der auf dem Wasserbade zu einer spröden durchsichtigen Masse eintrocknet. *Didymarsenit* $Di(AsO_3H)_3$, weifses körniges Pulver. *Didymchromat* $Di_2(CrO_4)_3$, körnig krystallinisches gelbes Pulver. *Didymmanganat* $Di_2(MnO_4)_3$, schwarzes Pulver, in Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe löslich. *Didympermanganat* $Di(MnO_4)_3 + 21 H_2O$, röthlichbraunes krystallinisches Pulver. *Didymborat* $Di_2(Bo_4O_7)_3$, weifser gelatinöser Niederschlag, zu einer spröden rosenrothen Kruste eintrocknend. *Didymmolybdänat* $Di(MoO_4H)_3$, blafsrother gelatinöser Niederschlag. *Didymwolframat* $Di_2(WoO_4)_3$, gelatinöser Niederschlag, trocknet zu einer durchsichtigen rosenrothen Masse ein. — *Lanthanplatinchlorid* $2 LaCl_3$, $3 PtCl_4 + 24 H_2O$, grofse organgefarbene viereckige sehr lösliche Tafeln nach Marignac (1) $4 LaCl_3$, $3 PtCl_4$

(1) In der JB. f. 1873, 263 citirten Abhandlung.

$+ 36 H_2O$ (La = 92), nach Clève (1) $LaCl_3, PtCl_4 + 13 H_2O$. *Lanthangoldchlorid* $2 LaCl_3, 3 AuCl_3 + 21 H_2O$, glänzende hygroskopische, aber nicht vollständig zerfliefsliche Tafeln, nach Clève $LaCl_3, AuCl_3 + 10 H_2O$. *Lanthanoxychlorid* $LaOCl$, wird unrein durch Erhitzen von Lanthanchlorid an der Luft, reiner durch Erhitzen von Lanthanoxyd im Chlorstrom erhalten. Weifse, beim Kochen mit Wasser nur spurenweise lösliche Verbindung. Wird es im Ueberschufs (?) mit Didymoxychlorid gekocht, so wirkt das durch die Zersetzung des letzteren beim Kochen mit Wasser neben unlöslichem Didymoxyd entstehende lösliche Didymchlorid so auf das Lanthanoxychlorid, dafs Didymoxyd und lösliches Lanthanchlorid entsteht, so dafs schliefslich in der Lösung nur Lanthan vorhanden ist. Man kann dieses Verhalten zu einer Trennung der beiden Basen benützen. *Lanthanzinkbromid* $2 LaBr_3, 3 ZnBr_2 + 39 H_2O$, *Lanthannickelbromid* $2 LaBr_3, 3 NiBr_2 + 18 H_2O$ gleichen den entsprechenden Didymsalzen vollkommen. *Lanthanzinkjodid* $2 LaJ_3, 3 ZnJ_2 + 27 H_2O$, kleine weifse, sehr lösliche und zerfliefsliche Nadeln. *Lanthanwasserstoffluorid* $2 LaFl_3, 3 HFl$ voluminöser Niederschlag, durch Fällen mit Flufssäure oder Kieselflufssäure zu erhalten. Nach Clève entsteht hierbei die Verbindung $2 LaFl_3 + H_2O$. *Lanthansulfür* La_2S_3, bräunlich graues, durch Wasser und Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzbares Pulver. *Lanthanzinknitrat* $2 La(NO_3)_3, 3 Zn(NO_3)_2 + 69 H_2O$. *Lanthannickelnitrat* $2 La(NO_3)_3, 3 Ni(NO_3)_2 + 36 H_2O$, sehr lösliche Krystalle. *Lanthanhypochlorit* $La(ClO)_3$. Leitet man Chlor in Wasser, in welchem Lanthanoxydhydrat suspendirt ist, so fällt nach einiger Zeit ein krystallinisches Pulver aus, das sich bei fortgesetztem Einleiten wieder löst und beim Verdampfen leicht lösliche glänzende Tafeln giebt. *Lanthansulfate* : *Basisches* $La_2(SO_4)_3La_2(OH)_6$, weifser voluminöser Niederschlag. *Sechsfach gewässertes neutrales* $La_2(SO_4)_3 + 6 H_2O$, entsteht beim Vermischen einer con-

(1) JB. f. 1874, 258.

centrirten Lösung von Lanthansulfat und dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure. Beim Abdampfen auf dem Wasserbad scheiden sich schöne Krystalle des zweifach gewässerten Salzes (?) aus. *Lanthanselenat* $La_2(SeO_4)_3 + 12 H_2O$, farblose in Wasser lösliche Prismen. *Lanthanselenit* $La_2(SeO_3)_3 + 9 H_2O$, scheidet sich auf Zusatz von Alkohol zu der Mischung concentrirter Lösungen von Lanthansulfat und seleniger Säure aus. Das von Clève beschriebene Salz $La_2(SeO_3)_3$, $3 SeO_2 + 5 H_2O$ konnten Sie nicht erhalten. *Lanthanmonophosphat* $LaPO_4$, *Lanthantriphosphat* $La_2(PO_4H)_3$, *Lanthanpyrophosphat* $La_2(P_2O_7H_2)_3$, *Lanthanmetaphosphat* $La(PO_3)_3$, *Lanthanphosphit* $La(PO_3H)_3$, farblose gallertartige Niederschläge. *Lanthanarsenat* $La_2(AsO_4H)_3$, gelatinöser Niederschlag. *Lanthanarsenit* $La_2(AsO_3H)_3$, krystallinisches Pulver. *Lanthanchromat* $La_2(CrO_4)_3$, gelber körniger krystallinischer Niederschlag. *Lanthanmanganat* $La_2(MnO_4)_3$, grauschwarzes Pulver. *Lanthanpermanganat* $La(MnO_4)_3 + 21 H_2O$, braunes Pulver. *Lanthanborat* $La_2(Bo_4O_7)_3$, *Lanthanwolframat* $La_2(WoO_4)_3$, *Lanthanmolybdänat* $La(MoO_4H)_3$, gallertige Niederschläge. *Lanthancyanid* $La(CN)_3$, gelatinöser Niederschlag, der zu einer dichten Kruste eintrocknet. Mit anderen Metallcyaniden giebt es schön krystallisirende Doppelsalze.

P. T. Clève (1) sucht in einer Erwiderung das Unwahrscheinliche mancher der von Frerichs und Smith gemachten Angaben über die Zusammensetzung der von Ihnen untersuchten Verbindungen darzuthun. Nach Ihm sind die Chlorplatinate nach der Formel La_2Cl_6, $2 PtCl_4 + 27 H_2O$ und Di_2Cl_6, $2 PtCl_4 + 21 H_2O$, die Niederschläge, welche Fluorwasserstoffsäure erzeugt, nach der Formel La_2Fl_6, H_2O und Di_2Fl_6, H_2O zusammengesetzt; das braune Didymsuperoxyd konnte Er nicht erhalten, eben so glaubt Er, dafs die Hypochlorite, da die Lösungen filtrirt und eingedampft wurden, unmöglich solche Verbindungen sein können, und in ähnlicher Weise hält Er die beschriebenen Manganate und Permanganate für blofse Gemenge von Mangan-

(1) Ber. 1878, 910; Bull. soc. chim. [2] 29, 492.

hyperoxyd mit Lanthan und Didymoxyd. Die basischen Sulfate enthalten $R_2O_3 : SO_3$, für Didym = 5 : 3, für Lanthan = 3 : 1, das Didymsulfat konnte Er nur mit $8 H_2O$, das Lanthanseleniat nur mit $6 H_2O$ krystallisirt erhalten. Die Zusammensetzung für die Phosphate = $R_2(HPO_4)_3$ hält Er auch nicht für möglich, da sogar freie Phosphorsäure neutrales Phosphat gäbe; auch die Angaben über die pyrophosphors., arsenigs., chroms. und bors. Salze kann Er nicht bestätigen; das Lanthancyanid hält Er für Lanthanhydrat oder Carbonat.

F. Frerichs (1) antwortet darauf und hält zunächst für die Wasserstofffluoride, die Borate und für das Lanthancyanid Seine Angaben aufrecht.

Lecoq de Boisbaudran (2) hat das *Atomgewicht des Galliums*, das eine Mal durch Erhitzen des Galliumammoniakalauns, das andere Mal durch Erhitzen des Nitrats bestimmt und als Mittel Seiner Versuche die Zahl 69,865 dafür erhalten. Derselbe (3) hat ferner Angaben über *Legirungen des Galliums mit Aluminium* gemacht. Die aluminiumreichen Legirungen erhält man am besten durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle bei Temperaturen, welche bis zur Rothgluth gehen dürfen, sie sind fest, aber brüchig und wenig consistent, an der Luft verändern sie sich nicht merkbar, zersetzen jedoch schon kaltes, noch rascher warmes Wasser, indem Wasserstoff entweicht und ein chokoladebraunes Pulver, das sich jedoch später in weiße Flocken von Thonerde umwandelt, sich abscheidet. Beinahe das gesammte Gallium wird in Form von Kügelchen abgeschieden, welche fast vollkommen frei von Aluminium zu sein scheinen. In der Kälte löst das überschmolzene Gallium gleichfalls Aluminium auf und bildet damit flüssige oder teigige Legirungen, welche an der Luft wenig oxydirbar sind, aber das Wasser noch leichter zersetzen als die festen.

Lecoq de Boisbaudran und E. Jungfleisch (4)

(1) Ber. 1878, 1151. — (2) Compt. rend. **86**, 941; Bull. soc. chim. [2] **29**, 38; Chem. News **37**, 188. — (3) Compt. rend. **86**, 1240. — (4) Compt. rend. **86**, 475; Phil. Mag. [5] **5**, 318.

haben ein Verfahren zur Ausziehung des *Galliums* aus den Erzen mitgetheilt. Die Blende wird vollständig geröstet und die Masse mit so viel Schwefelsäure ausgezogen, dafs beinahe alles Zink sich löst, jedoch immer noch genug davon in der Form von basischem Salz hinterbleibt. Der alles Gallium enthaltende Rückstand wird in überschüssiger Schwefelsäure gelöst und nach Reduction von Eisenoxydsalz durch metallisches Zink so lange mit Sodalösung fractionirt gefällt, als noch Gallium mittelst des Spectroskops im Niederschlag wahrzunehmen ist; die galliumhaltigen Niederschläge werden aufs Neue in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Zink reducirt, einer zweiten fractionirten Fällung mit Sodalösung unterworfen und dieses Verfahren noch mehrere Male wiederholt. Die schliefslich erhaltenen Niederschläge werden wieder in Schwefelsäure gelöst, zur Verjagung der freien Säure abgedampft und der Rückstand mit viel Wasser gekocht, wobei sich etwas Titansäure ausscheidet; die noch stark saure Lösung wird dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat mit essigsaurem Ammoniak versetzt und das Zink mit dem Gallium durch nochmalige Behandlung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Metallsulfide werden hierauf wieder in Schwefelsäure gelöst und wird aus dieser Lösung durch eine sorgfältige fractionirte Fällung mit Natriumcarbonat der gröfste Theil des Zinks entfernt. Nachdem man den Niederschlag diesmal genau in der nöthigen Menge Schwefelsäure gelöst hat, scheidet man durch Schwefelwasserstoff noch wenig Cadmium, Blei, Indium, Zink u. s. w. ab und bringt die mit viel Wasser verdünnte Lösung zum Kochen. Der voluminöse, aus basischem Galliumsulfat bestehende Niederschlag wird noch heifs filtrirt und auf der Stelle mit heifsem Wasser gewaschen, da er sich sonst beim Erkalten wieder in der Mutterlauge lösen würde. Dieses basische Salz wird leicht von Kalilauge gelöst, wobei das noch vorhandene Eisen und ein Theil des Indiums zurückbleibt; der Rest des letzteren läfst sich aus der kaum mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung vollends durch Schwefelwasserstoff entfernen. Man führt hierauf durch Kochen mit einer grofsen Menge Wasser das Gallium wieder in das unlös-

liche basische Salz über und isolirt es schliefslich als Metall durch Elektrolyse der alkalischen Lösung des basischen Salzes, wobei sich die Stärke des Stroms nach dem Zustand der Flüssigkeit richtet. Auch mufs die negative Elektrode gegenüber der positiven verhältnifsmäfsig klein sein, wenn eine günstige Abscheidung des Metalls erfolgen soll. Es schlägt sich hierbei in der Kälte in fadenförmigen Krystallen, welche manchmal eine Länge von 3 cm erreichen, nieder, in einer mehr als 30° warmen Lösung zerfliefst es in Tropfen, welche sich am Fufs der Elektrode ansammeln. Auf diese Weise gelang es Ihnen, 62 g rohen Galliums bei der Verarbeitung von 4300 kg der Blende von Benzberg zu erhalten. Das flüssige Metall wird durch dichte Leinwand geprefst und durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure und mehrmaliges Krystallisirenlassen gereinigt.

In einer zweiten Mittheilung machen Dieselben (1) noch einige Angaben über die Eigenschaften des reinen Metalls und mehrerer Verbindungen desselben. Im krystallisirten Zustande erhält man es leicht, wenn man in das geschmolzene und auf 10 bis 15° abgekühlte Metall ein Stückchen festes Gallium einführt. Schon nach wenigen Sekunden erhält man Oktaëder mit kaum angedeuteter Endfläche und wegen der Krümmung der Fläche schwer zu messen. Wenn man die Krystalle nicht schnell entfernt, so erhitzt sich das Metall bis nahe seinem Schmelzpunkt, wodurch die Erstarrung verlangsamt wird und sich die Endfläche so stark entwickelt, dafs tafelförmige Krystalle entstehen. Es ist ein hartes und wenig dehnbares Metall, unter dem Hammer streckt es sich etwas, wird aber bald brüchig und zerbröckelt. Kleine Stücke ergeben eine beträchtliche Festigkeit, die selbst noch bei einer dem Schmelzpunkt nahen Temperatur vorhanden ist. Dünne Bleche lassen sich mehrmals biegen ohne zu zerbrechen. Ungeachtet seiner verhältnifsmäfsig grofsen Härte färbt es ab und giebt auf Papier einen bläulich grauen Strich; es behält seinen Glanz an der Luft und

(1) Compt. rend. 96, 577.

wird auch von kochendem Wasser nicht verändert. Das geschmolzene Gallium ist weifs von der Farbe des Zinns oder Silbers, erstarrt besitzt es einen bläulich grünen Reflex. Das mittelst Elektrolyse bereitete Metall decrepitirt, wenn man es in heifses Wasser wirft, indem Gasblasen entweichen; das aus einer warmen Lösung abgeschiedene bläht sich in heifsem Wasser auf und nimmt das Aussehen von Ammoniumamalgam an, durch Kneten unter heifsem Wasser läfst es sich in flüssiges Gallium von der gewöhnlichen Form überführen. Sie glauben dieses Verhalten einer Legirung mit einem Alkalimetall zuschreiben zu müssen. Die schon früher beobachtete auffallende leichte Löslichkeit in Ammoniak constatiren Sie aufs Neue. Sie haben ferner noch die Verbindungen von Chlor, Brom und Jod dargestellt. Das Metall wird in der Kälte von Chlor lebhaft und unter Wärmeentwicklung angegriffen unter Bildung eines gelblichen (im reinen Zustande wahrscheinlich farblosen) krystallinischen, bei 70 bis 76° schmelzenden *Chlorids*. Brom wirkt weniger energisch. Das gebildete *Bromid* ist weifs, krystallinisch, zerfliefslich und weniger flüchtig und schmelzbar als das Chlorid. Zur Darstellung des *Jodids* mufs man etwas erwärmen; es ist gleichfalls krystallinisch und scheint sich beim Erhitzen theilweise zu zersetzen. Sein Schmelzpunkt und Siedepunkt liegt noch höher als der des Bromids.

Auch A. Dupré (1) hat einige Untersuchungen über das *Gallium* veröffentlicht. Er zeigt zunächst, dafs es der directen Oxydation durch Sauerstoff schwer zugänglich ist. Bei 260° übt reiner und trockener Sauerstoff keine merkbare Wirkung auf dasselbe aus, erst bei Rothgluth verliert es seinen Glanz, indem es sich mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt, die jedoch das darunter liegende Metall vor weiterer Oxydation schützt. Von starker, vorher von salpetriger Säure befreiter Salpetersäure wird es in der Kälte nicht angegriffen, bei 40 bis 50° findet dagegen die Lösung statt. Beim Abdampfen erhält man das *Nitrat* in

(1) Compt. rend. **86**, 720.

Form einer weifsen, sehr zerfliefslichen Masse, welche immer noch Salpetersäure einschliefst. Beim Erhitzen im Luftstrom auf 200° verliert es 68,8 Proc., was auf das Nitrat eines Sesquioxyds hindeutet. Das zurückgebliebene *Galliumoxyd* ist eine weifse zerreibliche Masse, welche im Wasserstoff bis zur Rothgluth erhitzt sublimirt und theilweise sich reducirt, indem wahrscheinlich ein niedereres Oxyd des Galliums entsteht, welches in Schwefelsäure gelöst die Chamäleonlösung reducirt und sich auch von der Lösung des schwefelsauren Galliumoxyds dadurch unterscheidet, dafs es mit Ammoniumsulfat keinen krystallisirten Alaun giebt. Bei lebhafter Rothgluth scheint auch eine Reduction zu Metall einzutreten.

M. Delafontaine (1) hat Seine Untersuchungen über das *Terbium und dessen Verbindungen* veröffentlicht. Als bestes Material zur Darstellung desselben dienten Ihm der *Samarskit* von Nord-Carolina, indem darin die Erbin- und Yttererde in geringerer Menge als im Gadolinit enthalten sind, während die Terbinerde verhältnifsmäfsig reichlich darin vorkommt. Auch gelang es Ihm nicht, Cer darin nachzuweisen, die Gegenwart des Lanthans ist gleichfalls zweifelhaft, dafür tritt das Didym in bemerkenswerther Menge auf. Zur Darstellung der Terbinerde bediente Er sich folgenden abgekürzten Verfahrens, das sich auf zwei schon bekannte Thatsachen gründet : 1) dafs die *Formiate* des Lanthans, Didyms und Cers sehr schwer löslich in Wasser sind, während die Formiate des Yttriums und Erbiums erst aus der syrupförmigen Lösung wavellitartig krystallisiren und sich beim Glühen aufserordentlich aufblähen; 2) dafs die Oxalate des Lanthans und Yttriums viel weniger löslich in concentrirter Salpetersäure sind als die des Didyms. Nachdem man die Erden der Cermetalle mittelst schwefelsaurem Kali getrennt hatte, wurde die Yttererde und deren Verwandte in Salpetersäure gelöst und die syrupförmige Lösung mit einer gesättigten Lösung von Natriumsulfat versetzt, wonach am anderen Tag ein krystalli-

(1) N. Arch. ph. nat. **61**, 273; Ann. chim. phys. [5] **14**, 238.

nischer Niederschlag sich gebildet hatte. In der klaren Flüssigkeit sowohl wie in dem Niederschlag wurden dann die Oxyde der Erden mittelst oxalsauren Ammoniaks getrennt, die aus dem unlöslichen Doppelsulfat, das auch in reinem Wasser nur schwierig sich löst, erhaltenen Erden waren dunkelgelb, die aus dem löslichen Sulfat hergestellten waren zwar auch gelb, besafsen aber eine viel hellere Nuance. Es wurden vorzugsweise die dunkelgelben Erden, worin die Terbinerde anzunehmen war, näher untersucht. Die concentrirte salpetersaure Lösung, welche nur ein sehr schwaches Didymspectrum zeigt, wird mit einem grofsen Ueberschufs starker Salpetersäure vermischt und eine heifse concentrirte Oxalsäurelösung bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlags hinzugetröpfelt. Nach 24 Stunden wird die Flüssigkeit decantirt und aufs Neue einer fractionirten Fällung unterworfen und so ein drittes, viertes und fünftes Mal. Die vereinigten Niederschläge werden calcinirt, aufs Neue in Salpetersäure gelöst und einer Reihe fractionirter Fällungen mit Oxalsäure unterworfen. Die auf diese Weise gereinigten Erden werden in kleinen Quantitäten in verdünnte Ameisensäure geworfen und die klare Lösung erhitzt und wenig concentrirt. Der sich hierbei ausscheidende weifse pulverförmige nicht krystallinische Niederschlag giebt beim Glühen eine Base von tief orangegelber Farbe; die Lösung, woraus er sich niedergeschlagen, liefert gleichfalls eine gelbe nur etwas hellere Base. Man löst die erstere wiederholt in Ameisensäure und fällt sie durch Concentration, bis der Procentgehalt des Salzes an Erde mehr als 60 beträgt. Man hat dann die reine Terbinerde. Das Atomgewicht der Terbinerde hat Er vorläufig gleich 114 bestimmt. Das oxalsaure Salz hinterläfst beim Glühen 58,74 Proc., das ameisensaure 60,56 Proc., das essigsaure 42,56 Proc. Erde. Das *Terbiumformiat* ist ein weifses Pulver oder besser es schlägt sich auf den Gefäfsen als eine nicht krystallinische sehr ädhärente Kruste nieder; beim Glühen verbrennt es, ohne sich aufzublähen; es löst sich in etwa der 30 fachen Menge kalten Wassers, scheint dagegen in heifsem nicht mehr löslich zu sein. Das *Terbiumacetat* krystallisirt leicht in kleinen farbigen durchsichtigen Pris-

men, es ist weniger löslich als das Didymacetat, das sich erst aus einer syrupförmigen Lösung abscheidet. Es läſst sich nicht vollständig ohne Zersetzung trocknen. Seine Formel ist $TrOC_2H_3O + 2^{2}/_{5}\,H_2O$. Es verkohlt bei einer unterhalb der Rothgluth liegenden Temperatur und verbrennt langsam wie Stärke. Die geringe Löslichkeit des Formiats, die Farbe der Terbinerde und die Thatsache, daſs es ein unlösliches Doppelsalz mit Natriumsulfat bildet, könnte zu der Annahme führen, daſs hier nur eine Mischung von Lanthan und Didym vorliege. Allein die Bildung eines Oxalats bei überschüssiger starker Salpetersäure schlieſst die Möglichkeit der Gegenwart von Lanthan, das Verhalten vor dem Spectroskop die des Didyms gänzlich aus. Auch sein Atomgewicht, die Farblosigkeit und verschiedene Löslichkeit der Formiate, Acetate und Sulfate lassen eine Verwechslung der Terbinerde mit der Erbinerde nicht zu. Neben der Terbinerde befindet sich wahrscheinlich noch eine andere Erde, welche sowohl in der Farbe als auch im übrigen Verhalten groſse Aehnlichkeit mit der Terbinerde besitzt und sich von derselben nur durch das geringere Atomgewicht unterscheidet.

Dieselbe besteht in der That, wie Er (1) in einer späteren Mittheilung auf Grund genauerer Versuche bestimmter nachweist, aus dem Oxyd eines neuen Metalls der Yttriumgruppe, das Er zu Ehren von Philipp Plantamour *Philippium* (Pp) nennt und das folgende charakteristische Eigenschaften besitzt. In der Voraussetzung, die Philipperde sei ein Protoxyd, liegt ihr Atomgewicht zwischen 90 und 95. Ein genauerer Werth läſst sich vor der Hand noch nicht angeben, da es bis jetzt noch nicht möglich ist, zu erkennen, ob die Philipperde vollkommen frei von Yttererde ist und auch die Erbinerde mit solcher Zähigkeit anhaftet, daſs eine Trennung von derselben noch nicht vollkommen gelang. Das *Formiat* krystallisirt sehr leicht in kleinen glänzenden rhomboidalen Prismen, weniger löslich als die ameisen-

(1) Compt. rend. 87, 559; Chem. News 38, 202

saure Yttererde, welche sich in warzenförmigen Krystallen aus der syrupförmigen Mutterlauge abscheidet. Von der Terbinerde unterscheidet es sich durch die gröfsere Löslichkeit des Natriumsulfatdoppelsalzes in einer concentrirten Lösung von Natriumsulfat. Das *Philippiumoxalat* ist löslicher in Salpetersäure als das Terbiumsalz, aber weniger löslich als das Yttriumsalz. Das Philippiumnitrat nimmt nach der Lösung eine tiefgelbe Farbe an, während die salpetersauren Lösungen von Yttrium und Terbium farblos bleiben. Die Philippiumsalze sind farblos; die Erde selbst wird weifs in einem Strom von Wasserstoff oder beim Glühen, wird aber wieder gelb, wenn man sie beim Abkühlen der Luft aussetzt. Im Spectroskop zeigt eine concentrirte Lösung von Philippium im Indigblau einen sehr auffallenden intensiven Absorptionsstreifen, von der Wellenlänge λ = ca. 450, welchen weder die Lösungen von Yttrium, Erbium und Terbium zeigen. In dem Grün finden sich zwei schmälere Streifen, von denen der brechbarere, wie auch ein sehr schwacher in dem Blau, dem Erbium, der weniger brechbare in den grünen Strahlen vielleicht dem Philippium angehört. Im Roth endlich findet sich wenigstens ein feiner Streifen, den Er noch nicht zu identificiren vermochte. Bei Anwendung von directem Sonnenlicht beobachtete Er in Terbiumlösungen einen sehr ausgesprochenen Streifen im Violet, nur halb so breit als der Philippiumstreifen, von welchem Er glaubt, dafs derselbe einem weiteren Element zugehöre. Das Philippium scheint auch in dem Sipylit vorzukommen, wenigstens hat W. G. Brown (1) bei der Analyse des Sipylits, nachdem die Metalle der Cergruppe von denen der Yttriumgruppe in bekannter Weise getrennt waren, mit der Lösung der letzteren ein deutliches Absorptionsspectrum aus 13 Streifen bestehend erhalten, von denen ein schwacher im Roth (λ = 670,5) und besonders ein tiefschwarzer im Blau

(1) Chem. News 38, 269.

(λ = 4580 bis 4490) mit dem von Delafontaine für das Philippium beobachteten Absorptionsstreifen übereinstimmt.

Noch ein weiteres Metall *Decipium* (Dp.) wurde von M. Delafontaine (1) bei Seinen fortgesetzten Untersuchungen über die Erden des Samarskit entdeckt. Es nähert sich in seinen Eigenschaften den Metallen der Cergruppe. Sein Oxyd hat annähernd das Aequivalentgewicht 122 (wenn DpO). Die Trennung von dem Didym ist noch nicht vollständig genug gelungen, um sich zu versichern, dafs es weifs ist. Seine Salze sind farblos, das Acetat krystallisirt leicht und scheint weniger löslich als das Didymacetat, dagegen mehr als das Terbiumacetat; das Kaliumdecipiumsulfat ist nur wenig löslich in Kaliumsulfat, aber leicht in Wasser. Das Nitrat giebt eine Lösung, welche ein aus wenigstens drei Streifen im Blau und Indigo bestehendes Absorptionsspectrum zeigt; zu dessen scharfer Erkennung übrigens directes Sonnenlicht nothwendig ist. Der brechbarste Strahl ist etwas schmäler als der des Philippiums; die mittlere Wellenlänge entspricht nahe 416. Er befindet sich nahezu in der Mitte zwischen G und H der Frauenhoferschen Linien. Weder Didym noch Terbium geben einen Streifen in dieser Region. Der zweite Decipiumstreifen ist schmäler λ = 478. Er befindet sich nahezu an derselben Stelle wie ein Didymstreifen, ist aber intensiver und schwärzer als dieser. Danach wären jetzt in dem *Samarskit* von Nordcarolina folgende Erden als eigenthümlich nachgewiesen :

Yttererde,	weifs	YO	=	74;	kein Absorptionsstreifen.
Erbinerde,	rosa	ErO	=	130;	λ = 520 bis 522.
Terbinerde,	orange	TrO	=	114;	λ = circa 400.
Philipperde,	gelb	PpO	=	90;	λ = circa 449.
Decipinerde,	weifs (?)	DpO	=	122;	λ = circa 416.
Thorerde,	weifs	ThO	=	267,5;	kein Streifen.
Didymerde,	bräunlich	DiO	=	112 bis 114;	λ = 872 bis 877.

M. Delafontaine (2) hält es ferner für wahrscheinlich,

(1) Compt. rend. 87, 632; Chem. News 38, 223. — (2) Compt. rend. 87, 634.

dafs auch das *Didym* des Cerits kein einfacher Körper ist, insofern als die Lösungen des Didyms aus dem Samarskit ein weniger vollständiges Absorptionsspectrum geben. Besonders ist dies der Fall für eine Gruppe von vier Streifen, welche sich in dem weniger brechbaren Theile des Blaus befinden und bei dem Didym aus dem Samarskit trotz der verschiedenartigsten Abänderung der Versuche niemals wahrnehmbar sind. Auch ein im Indigo gelegener Streifen von der Wellenlänge 444 ist weniger intensiv als in dem Spectrum des Didyms aus dem Cerit. Da Ihm directe Versuche ergaben, dafs diese Streifen durch die Gegenwart von Terbium oder Decipium nicht verschwinden oder abgeschwächt werden, so hält Er es für wahrscheinlich, dafs das Didym des Cerits ein neues Element enthält, welches durch eben diese Streifen charakterisirt werde.

M. C. Marignac (1) hat die Erden des *Gadolinits* näher untersucht und das Vorkommen der *Terbinerde*, die bekanntlich von Bunsen und Bahr (2) und in neuerer Zeit von Clève und Höglund (3) geleugnet wurde, bestätigt. Das Atomgewicht des Terbiums wurde von Ihm gleich 99 oder 148,5, je nachdem man die Formel TrO oder Tr_2O_3 annimmt, bestimmt. Es ist dies jedoch nur ein approximativer Werth, da es Ihm nicht gelang, es vollkommen frei von Erbium zu erhalten. Mäfsig geglüht besitzt das Oxyd eine tief orangegelbe Farbe, im Wasserstoffstrom erhitzt entfärbt es sich jedoch vollständig, ebenso bei sehr starkem Glühen, im letzteren Falle oxydirt es sich nicht wieder beim Erhitzen an der Luft. Es löst sich langsam aber vollständig in den verdünntesten Säuren, in Salzsäure unter Entwicklung von Chlor; seine Lösungen sind farblos und besitzen wahrscheinlich kein Absorptionsspectrum; das *Sulfat* bildet farblose, mit Yttrium-, Erbium- und Didymsulfat isomorphe Krystalle, $Tr_2(SO_4)_3 + 8 H_2O$. Er hatte bei diesen Untersuchungen eine kleine Menge von Erbinerde erhalten, welche bei einer später (4)

(1) N. Arch. ph. nat. **61**, 283; Ann. chim. phys. [5] **14**, 247; Chem. News **38**, 215. — (2) JB. f. 1866, 179. — (3) JB. f. 1873, 263 und Bull. soc. chim. [2] **19**, 193 u. 289. — (4) N. Arch. ph. nat. **64**, 97; Compt. rend. **87**, 578.

damit vorgenommenen Untersuchung aus einer Mischung zweier bestimmter Oxyde bestehend sich erwies. Das eine davon von einer Rosafarbe und ein sehr charakteristisches Absorptionsspectrum gebend, kann den Namen Erbinerde beibehalten. Das andere dagegen ist eine neue Erde, für welche Er den Namen *Ytterbinerde* vorschlägt, um durch seine Farblosigkeit an Yttererde und durch sein hohes Aequivalentgewicht an die Erbinerde zu erinnern. Die Salze der neuen Erde sind farblos, das *Nitrat* zersetzt sich in der Hitze ohne jede Färbung; seine Lösungen geben nach Soret keine Absorptionsstreifen, weder im gewöhnlichen noch ultravioletten Spectrum. Von Säuren wird sie weniger angegriffen als die anderen Erden dieser Gruppe. Das *Sulfat* gleicht dem des Yttriums und Erbiums, es löst sich leicht und ohne Rückstand in einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat und bildet selbst beim Kochen damit keinen Niederschlag. Eine neutrale Lösung des Chlorids wird, wenn nicht zu concentrirt, von unterschwefligs. Natron nicht gefällt. Ist die Lösung concentrirt und enthält sie Erbium, so entsteht ein Niederschlag, welcher reicher an Erbium ist als die Basen, die in Lösung bleiben. Das durch überschüssiges Kalihydrat gefällte Oxydhydrat löst sich leicht beim Einleiten von Chlor. Sein *Formiat* $Yb_2(CHO_2)_3 + 4 H_2O$ ist in weniger als seinem gleichen Gewichte Wasser löslich, es krystallisirt warzenförmig wie die Formiate des Yttriums und Erbiums; es zersetzt sich in der Hitze unter Aufblähen. Das Atomgewicht des Ytterbiums nimmt Er vorläufig gleich 115 oder 172,5 an, je nach der Formel, die man seinem Oxyd beilegt. Er glaubt, daſs wegen dieses Gehalts an Ytterbinerde das Atomgewicht des Erbiums beträchtlich zu hoch angegeben sei und daſs es wahrscheinlich zwischen 104 und 110 liegen werde.

M. Delafontaine (1) hat in dem *Sipylit* von Amherst (Virginia) eine Erde aufgefunden, welche in ihren Eigenschaften vollkommen mit der Ytterbinerde übereinstimmt.

(1) Compt. rend. 87, 933.

L. Smith (1) theilt eine neue Methode der Aufschliefsung der natürlichen *Cerite* und *Columbate* mit, welche in der Anwendung von wässeriger Flufssäure besteht, und hebt dann ferner hervor, dafs es ihm gelungen sei, bei der Untersuchung des *Samarskits* von Nord-Carolina eine neue Erde aufzufinden, welcher Er das Aequivalentgewicht 109 beilegt und für welche Er in einer folgenden Mittheilung (2) den Namen *Mosandrum* vorschlägt. C. Marignac (3) bemerkt dazu, dafs Er nach einer genauen Prüfung der Ihm von Smith übersandten neuen Erde keinen genügenden Grund einsehe, dieselbe für verschieden von der Terbinerde zu halten und dafs dieselbe auf keinen Fall mit denjenigen Erden verwechselt werden dürfe, welche Er und Soret in dem Gadolinit voraussetzen und deren Gegenwart von Delafontaine auch in dem Samarskit nachgewiesen worden sei. Auch M. Delafontaine (4) hält in einer Entgegnung die Identität des Mosandrums mit dem Terbium für erwiesen und die Prioritätsansprüche von Smith für ungerechtfertigt, da derselbe seine neue Erde keineswegs bestimmt charakterisirt und als verschieden von der Terbinerde nachgewiesen habe. Smith (5) entgegnet darauf, dafs Er für sich nur beanspruche der Erste gewesen zu sein, welcher die Aufmerksamkeit der wissenschaftlichen Welt auf das Vorkommen von neuen Erden in dem Samarskit hingelenkt und dafs Er einer von diesen den Namen Mosandrum gegeben habe.

Auch B. W. Gerland (6) glaubt in einem wesentlich aus *vanadins. Kupfer* und Blei bestehenden Mineral eine Reihe von *Erden* erhalten zu haben, welche sich von den bisher bekannten in mehrfacher Hinsicht unterscheiden. Sie werden durch Natronlauge und Ammoniak gefällt, der Niederschlag ist im Ueberschufs nicht löslich, dagegen geben die Carbonate der Alkalien und des Ammoniaks einen Niederschlag, der im Ueberschufs

(1) Compt. rend. 87, 146. — (2) Compt. rend. 87, 148; Phil. Mag. [5] 6, 238; N. Arch. ph. nat. 63, 165; im Ausz. Chem. News 38, 61. — (3) Compt. rend. 87, 281; N. Arch. ph. nat. 63, 172. — (4) Compt. rend. 87, 600. — (5) Compt. rend. 87, 831. — (6) Chem. News 38, 136.

leicht löslich ist und durch Kohlensäure theilweise wieder ausgefällt wird. Baryum- und Calciumcarbonat ist ohne Wirkung, bei Gegenwart von Eisen oder Thonerde findet dagegen vollständige Abscheidung statt. Die Oxalate sind unlöslich in Wasser, Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren, aber löslich in stärkeren Säuren und Natriumcarbonat; sie sind krystallinisch und besitzen eine weiſse oder röthliche oder röthlichblaue Farbe. Sie bilden mit Kaliumsulfat Doppelsalze, welche in einer concentrirten Lösung dieses Salzes schwierig löslich sind. Der löslichere Theil giebt nur schwach gefärbte Salze und Oxyde und das Didymspectrum deutlicher als der weniger lösliche Theil. Die Oxyde aus diesem letzteren sind lederbraun; sie haben keine alkalische Reaction; sie lösen sich leicht in Säuren, auch nach dem Glühen. Die mit Chlorwasserstoff, Chlor und Jodsäuren, mit Fluorwasserstoffsäure erhaltenen Salze sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, sogar zerflieſslich. Die Sulfate krystallisiren leicht in schönen, harten, durchsichtigen Krystallen. Die Menge an diesen Erden in dem Mineral ist auſserordentlich gering und ihre Trennung daher eine überaus schwierige.

E. B. Shuttleworth (1) hat beobachtet, daſs, wenn feuchtes *Eisenoxydhydrat* zum Gefrieren gebracht wird, ein körniges Hydrat erhalten wird, welches sich nur spärlich in Essigsäure und Citronsäure löst, und daſs somit der Vorschlag, die Filtration des Eisenoxydhydrats durch Gefrierenlassen zu beschleunigen (2), nicht in allen Fällen anwendbar sein wird.

R. Reynolds und C. H. Bothamlay (3) haben verschiedene Proben von *dialysirtem Eisen* auf spec. Gewicht und Chlorgehalt untersucht. An diese auf der British Pharmaceutical Conference mitgetheilten Versuche knüpft sich eine umfangreiche Discussion.

A. H. Jackson (4) hat eine gröſsere Notiz über Darstellung, Zusammensetzung und einige Eigenschaften des *dialysirten Eisens* mitgetheilt.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 148. — (2) JB. f. 1877, 264. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 9, 250. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 9, 281.

E. B. Shuttleworth (1), hat das spec. Gewicht von *dialysirtem Eisen* bestimmt. Eine beim Glühen 5 Proc. Fe_2O_3 hinterlassende Lösung zeigte 1,046 spec. Gewicht. Er glaubt, daſs am besten eine solche von 1,040 spec. Gewicht für den medicinischen Gebrauch sich eigne, weil dieselbe beim Trocknen auf dem Wasserbad gerade 5 Proc. Rückstand hinterlasse. Nach W. H. Pile (2), welcher es mit kalter Sodalösung darstellte, ist bei einem Trockenrückstand von 5 Proc. dasselbe nur 1,0295.

H. Trimble (3) hat einige Analysen des *dialysirten Eisens* mit besonderer Berücksichtigung des Chlorgehalts mitgetheilt.

Auch E. Scheffer (4) hat eine gröſsere Untersuchung über *Eisenchlorid, die Oxychloride des Eisens, dialysirtes Eisen* und katalytisches Eisen veröffentlicht. Es geht daraus hervor, daſs die Herstellung von reinem Eisenoxydhydrat sehr schwierig ist, da es entweder chlor- oder ammoniakhaltig wird; daſs die Oxychloride des Eisens in reinem Wasser löslich sind, daſs die basischeren Verbindungen frei von salzartigen Beimengungen sein müssen. Er zeigt, daſs sich auch ohne Dialyse ein sehr basisches Oxychlorid erhalten lasse, welches in allen seinen Eigenschaften mit dem dialysirten Eisen übereinstimmt.

O. Ficinus (5) empfiehlt zur Darstellung des *Ferrum oxydatum sacchar. solub.* die Mischung von Natronlauge, Eisenchlorid und Zuckersyrup in das dreifache Volumen 90procentigen Alkohols zu gieſsen und den harzigen Niederschlag nach öfterem Auswaschen mit Weingeist, wie gewöhnlich, mit der nöthigen Zuckermenge zur Trockene zu bringen.

E. Holdermann (6) hat eine gröſsere Untersuchung über *Eisenalbumbinat* veröffentlicht, worin Er die Bedingungen seiner Bildung und seine Zusammensetzung festzustellen sucht.

H. Moissan (7) macht Angaben über zwei allotropische Modificationen des *Magneteisens*. Die eine entsteht bei niederer Temperatur, entweder beim Erhitzen von Eisenoxyd in einer

(1) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 545. — (2) Ebendas. [3] **9**, 708. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 692. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 789. — (5) Arch. Pharm. [3] **12**, 29. — (6) Arch. Pharm. [3] **12**, 149. — (7) Compt. rend. **86**, 600.

Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlenoxyd auf 350 bis 400° oder beim Erhitzen des Eisenoxyduloxydhydrats oder Eisencarbonats auf 300°, oder beim Erhitzen des pyrophorischen Eisenoxyduls bis zur Dunkelrothgluth. Es ist schwarz, stark magnetisch, vom spec. Gewicht 4,86, wird von Salpetersäure angegriffen und geht beim Glühen an der Luft in Eisenoxyd über. Die zweite Modification wird bei hohen Temperaturen wie bei der Zersetzung des Wassers durch Eisen, oder beim Verbrennen des Eisens im Sauerstoff, oder bei der Dissociation des Eisenoxyds in der Weifsgluth erhalten. Es ist gleichfalls schwarz und magnetisch, besitzt aber ein spec. Gewicht zwischen 5 bis 5,09, wird nicht von Salpetersäure angegriffen und oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft nicht höher. Diese Modification ist auch in den Meteorsteinen enthalten. Moissan sucht diese beiden Modificationen in Beziehung zu bringen zu den von Ihm früher (1) erwähnten zwei Modificationen des Eisenoxyduls. Er glaubt, dafs das pyrophorische Eisenoxydul in der ersteren, das nicht pyrophorische bei hoher Temperatur erhaltene Eisenoxydul in der zweiten Modification des Eisenoxyduloxyds enthalten sei.

C. List (2) hat eine Reihe magnetischer dem *Magneteisenstein analoger Verbindungen* (3) RO, Fe_2O_3 auf nassem Wege dargestellt. Wird eine möglichst säurefreie Eisenchloridlösung mit Kalkwasser ausgefällt, so erhält man einen helllederbraunen Niederschlag, der mit Kalkwasser gewaschen und geglüht, dunkelbraunes leicht zerreibliches und magnetisches *Calciumferrit* CaO, Fe_2O_3 liefert. Das *Baryumferrit* wird in ähnlicher Weise mit Barytwasser als brauner magnetischer Rückstand erhalten. Das *Magnesiumferrit* MgO, Fe_2O_3 wird leicht erhalten, wenn man die Eisenchloridlösung mit frisch geglühter und mit Wasser zu einer Milch angerührten Magnesia so lange versetzt, als man noch die pulverige Magnesia in den flockigen Niederschlag übergehen sieht; reiner erhält man es, wenn man äquivalente Mengen

(1) JB. f. 1877, 262. — (2) Ber. 1878, 1512. — (3) Vgl. Ebelmen, JB. f. 1851, 13; Deville, JB. f. 1861, 7; Daubrée, JB. f. 1855, 9.

Magnesiumsulfat mit Natronlauge mischt und zuletzt vorsichtig so viel Eisenchlorid zusetzt, dafs die Flüssigkeit noch schwach alkalisch reagirt. Der entstandene lederbraune Niederschlag giebt beim Glühen zusammengesinterte zimmtbraune Stücke, welche stark vom Magneten angezogen werden. Wird der ausgewaschene Niederschlag nur über Schwefelsäure getrocknet, so erhält man ein hellröthlichbraunes Pulver, das beim Glühen 26,4 Proc. gleich 4 Mol. Wasser verliert. *Manganoxydulferrit* MnO, Fe_2O_3 erhält man durch Vermischen äquivalenter Mengen Manganchlorür und Eisenchlorid als schwarzbraunen Niederschlag, der geglüht einen stark magnetischen Rückstand giebt. Das *Zinkferrit* ZnO, Fe_2O_3 läfst sich nicht wie die vorhergehenden darstellen. Wenn man aber eine Lösung von Eisenchlorür $FeCl_2$ und Zinkchlorid mit Kalilauge ausfällt und so lange mit Luft schüttelt, bis kein Eisenoxydul mehr vorhanden ist, so erhält man beim Glühen einen magnetischen Rückstand. Auch ein *Nickelferrit* NiO, Fe_2O_3 wurde von Ihm durch Fällen und Glühen als lederbrauner stark magnetischer Rückstand erhalten. Besonders leicht bildet sich ein *Kupferferrit* CuO, Fe_2O_3. Sogar geglühtes schwarzes Kupferoxyd zersetzt ziemlich schnell die Eisenchloridlösung und geht in den sich auscheidenden bräunlich gelben Niederschlag. Wird die Lösung von Eisenchlorid und Kupfersulfat vorsichtig durch Kalilauge zersetzt, so dafs die Flüssigkeit kein Kupfer mehr enthält, so erhält man einen voluminösen schmutzig gelben Niederschlag, der im Vacuum über Schwefelsäure ein zimmtbraunes Pulver liefert, welches $5 H_2O$ enthält und beim Glühen einen magnetischen braunschwarzen Rückstand giebt. Am bequemsten erhält man das Kupferferrit durch Glühen der salpetersauren Salze oder eines Gemenges von oxydulfreiem Kupferoxyd mit der doppelten Menge von fein gepulvertem Caput mortuum. Auch mit Bleioxyd erhält man eine magnetische Verbindung von Bleiferrit. Er constatirt ferner, dafs auch die Verbindungen des Eisenoxyds mit Alkalien (1) magnetisch sind.

(1) JB. f. 1852, 400.

A. Etard (1) hat eine Reihe von Doppelverbindungen der schwefels. Salze der Sesquioxyde dargestellt. *Doppelsulfate von Eisen- und Aluminiumoxyd.* Werden 2 Mol. Eisenvitriol und 1 Mol. Aluminiumchlorid in möglichst geringer Menge heifsen Wassers gelöst, das Eisenoxydulsalz mit Salpetersäure oxydirt und schliefslich ein grofser Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure zugesetzt und erhitzt, so scheidet sich gegen 200° ein krystallinischer, aus mikroskopischen hexagonalen Täfelchen bestehender Niederschlag aus, welcher durch Decantiren von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt und mit Eisessig gewaschen nach dem Trocknen bei 120° die Zusammensetzung $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, H_2SO_4 besitzt. Zur Rothgluth erhitzt verliert er Schwefelsäure und hinterläfst ein weifses krystallinisches in Wasser unlösliches Salz $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$. *Doppelsulfate von Eisen- und Chromoxyd.* Ein gelblicher krystallinischer in Wasser unlöslicher Niederschlag $Fe_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, H_2SO_4 wird in ähnlicher Weise unter Anwendung von gleichen Mol. Eisenvitriol und Chromsäure erhalten. Derselbe verliert bei höherer Temperatur gleichfalls Schwefelsäure und geht in die sehr beständige und unlösliche Verbindung $Fe_2Cr_2(SO_4)_6$ über. In ähnlicher Weise läfst sich auch ein *Doppelsulfat von Aluminium- und Chromoxyd* $Al_2Cr_2(SO_4)_6$, H_2SO_4 als hellgrüner krystallinischer Niederschlag, beim Calciniren $Al_2Cr_2(SO_4)_6$ zurücklassend, erhalten. Ein *Doppelsulfat von Aluminium- und Manganoxyd* $2Al_2(SO_4)_3$, $Mn_2(SO_4)_3$ entsteht, wenn ein Gemenge von Mangansulfat und Aluminiumsulfat wie vorhergehend behandelt und in die auf 250° gebrachte Flüssigkeit in kleinen Portionen eine Mischung von gleichen Volumen Schwefelsäure und Salpetersäure eingetragen wird. Bei dieser Temperatur oxydirt sich das Mangansulfat höher, es entwickeln sich salpetrige Dämpfe, die ursprünglich farblose Lösung wird violett und es scheidet sich ein schön blauer in Wasser unlöslicher Niederschlag aus. *Doppelsulfate von Eisen- und Manganoxyd.* Ersetzt man das

(1) Compt. rend. 86, 1399.

Aluminiumsulfat durch Eisenvitriol, so scheidet sich gegen 160° ein hellgelbes, gutkrystallisirtes in Wasser lösliches Salz $Fe_2(SO_4)_3$, $2\,MnSO_4$, $3\,H_2SO_4$ aus, welches beim Erhitzen unter Verlust von $2\,H_2SO_4$ in ein dunkler gelb gefärbtes, in kaltem Wasser unlösliches Salz $Fe_2(SO_4)_3$, $2\,MnSO_4$, H_2SO_4 übergeht. In beiden Salzen ist das Mangan noch nicht höher oxydirt. Giefst man aber, ohne den gelben Niederschlag zu trennen, in die stärker erhitzte Lösung die oxydirende Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure ein, so erhält man allmälig einen tief grünen, krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag von $Fe_2(SO_4)_3$, $Mn_2(SO_4)_3$. Ersetzt man das Eisensalz durch Chromsäure, so erhält man einen grünen Niederschlag von einem *Doppelsulfat des Mangan- und Chromoxyds* $Mn_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$. Läfst man die mit Schwefelsäure erhitzte Lösung erkalten, ehe ein Niederschlag sich abgesetzt hat, so erhält man braune tafelförmige Krystalle $Mn_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $2\,H_2SO_4$, die unter Zersetzung in Wasser löslich sind und beim Erhitzen an der Luft sich zu einem grünen Pulver $Cr_2(SO_4)_3$, $3\,MnSO_4$, und einem weifsen basischen Salz reduciren. In einer späteren Mittheilung beschreibt Er (1) noch folgende Doppelsulfate. Rosenrothes *Eisenoxyduloxydsulfat* $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $2SO_4H_2$. Dieses Doppelsalz findet sich zuweilen am Boden der zur Concentration der Schwefelsäure dienenden Platinapparate; es läfst sich leicht erhalten, wenn man gleiche Mol. Ferro- und Ferrisulfat in möglichst wenig Wasser löst, einen grofsen Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure hinzusetzt und gegen 200° erhitzt, wobei man die Gegenwart der Luft oder anderer oxydirender Substanzen möglichst zu vermeiden hat. Beim Erkalten scheidet sich dann das Doppelsulfat in kleinen sechsseitigen Lamellen von pfirsichblüthrother Farbe aus. Auf dieselbe Weise lassen sich noch folgende *Doppelsalze* darstellen:

$Cr_2(SO_4)_3$, $NiSO_4$, $2\,SO_4H_2 + 8\,H_2O$	grünlich gelb;
$Cr_2(SO_4)_3$, $2\,FeSO_4$, $SO_4H_2 + 2\,H_2O$	bräunlich grün;
$Cr_2(SO_4)_3$, $2\,CuSO_4$, SO_4H_2	grünliche seideglänzende asbestähnliche Nadeln;

(1) Compt. rend. 87, 602.

$Fe_2(SO_4)_3$, $NiSO_4$, $2\,SO_4H_2$	gelb, krystallinisch;
$Fe_2(SO_4)_3$, $2\,MnSO_4$, $3\,SO_4H_2$	hellgelbe gut krystallisirende Blättchen;
$Al_2(SO_4)_3$, $2\,FeSO_4$, SO_4H_2	weifse sechsseitige Blättchen;
$Al_2(SO_4)_3$, $2\,NiSO_4$, SO_4H_2	gelbliche Krystallmasse.

Alle diese Salze sind unlöslich in Wasser und werden durch dasselbe allmählich zersetzt. Entsprechende Manganverbindungen lassen sich auch erhalten, nur sind dieselben schwierig zu reinigen. Auch *Doppelsalze der Protosulfate* von der allgemeinen Formel $2(MSO_4, M'SO_4)$, H_2SO_4 lassen sich in analoger Weise darstellen. Er hat z. B. folgende erhalten :

$(NiSO_4, ZnSO_4)_2$, SO_4H_2	gelblich;
$(FeSO_4, ZnSO_4)_2$, SO_4H_2	rosenfarben.
$(CuSO_4, ZnSO_4)_2$, SO_4H_2	"
$(CuSO_4, CoSO_4)_2$, SO_4H_2	"
$(FeSO_4, CoSO_4)_2$, SO_4H_2	"
$(CuSO_4, NiSO_4)_2$, SO_4H_2	"

Mit den Sulfaten des Eisens und Kupfers erhält man ein rothes krystallinisches Doppelsalz $CuSO_4$, $FeSO_4 + 2\,H_2O$, welches das Krystallwasser erst bei einer ziemlich hohen Temperatur verliert und selbst durch rauchende Salpetersäure nicht oxydirt wird. Nach derselben Methode lassen sich noch die Salze $CuSO_4$, $MnSO_4 + H_2O$ und $CuSO_4$, $NiSO_4 + 3\,H_2O$ erhalten. Nimmt man die einfachen Salze statt der Mischungen, so bilden sich leicht die einfach und zweifach gewässerten Salze in krystallinischer Form z. B. $CoSO_4 + H_2O$, $NiSO_4 + 2\,H_2O$, $ZnSO_4 + H_2O$, $CuSO_4 + H_2O$. In concentrirter Schwefelsäure gelöst und gekocht erhält man die wasserfreien Salze krystallisirt, z. B. das $CoSO_4$ in hexagonalen Prismen mit aufgesetzter Doppelpyramide, welche besonders noch wegen ihrer röthlichen Farbe wie Quarz aussehen; das $NiSO_4$ in citrongelben ähnlich aussehenden Krystallen; das $CuSO_4$ in schön weifsen Prismen.

E. Erlenmeyer (1) hat Seine Studien über *phosphors. Salze* (2) fortgesetzt. In Gemeinschaft mit O. Heinrich aus-

(1) Ann. Chem. 194, 176. — (2) JB. f. 1877, 255.

geführte Versuche durch Auflösen von Eisen in Phosphorsäure zu dem *sauren Ferrophosphat* zu gelangen, ergaben, dafs sich fein gepulvertes Eisen unter stürmischer Gasentwicklung in 48 procentiger Phosphorsäure auflöst, aber die entstandene grasgrüne Lösung oxydirt sich so aufserordentlich leicht, dafs es nicht möglich ist, auf gewöhnlichem Wege daraus das Monoferrophosphat zu erhalten. Wird die frisch bereitete Lösung mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein weifser amorpher Niederschlag aus, wird sie direct auf dem Wasserbad erhitzt, so trübt sie sich, wird aber auf Zusatz einiger Tropfen Phosphorsäure wieder klar. Beim Verdampfen auf dem Wasserbad bildet sich eine blaugraue Decke, unter der sich eine bräunlich gefärbte Gallerte abscheidet, die sich jedoch nach längerem Stehen in rosafarbene concentrische Krystallgruppen eines Ferriphosphats verwandelt. Im Exsiccator während der Winterkälte wird die grüne Lösung schon nach einigen Stunden mifsfarbig, nach 24 Stunden braun; aus der immer noch Eisenoxydul enthaltenden Flüssigkeit scheidet sich nach etwa 12 Tagen ein rosafarbiges kryptokrystallinisches Pulver aus, annähernd von der Zusammensetzung $(Fe_2)_2(PO_4H)_3(PO_4H_2)_2$; aus der inzwischen vollständig oxydirten roth gefärbten Mutterlauge schied sich nach einiger Zeit ein deutlich krystallinisches grauweifses Pulver ab, das als nicht vollkommen reines *Triferriphosphat* $Fe_2(PO_4)_2 + 4H_2O$ angesehen werden mufs. Während der Sommertemperatur verhält sich die Lösung des Eisens in Phosphorsäure im Exsiccator ähnlich wie auf dem Wasserbad. Eine Lösung von Eisen in doppelt so viel Phosphorsäure, als zur Bildung des Monophosphats nöthig wäre, trübt sich weder beim Verdünnen noch beim Erhitzen. Im Exsiccator über Schwefelsäure und einem Gemenge von Kalk und Eisenvitriol wird sie unter Aufnahme von Sauerstoff sehr bald roth. Die nach einigen Wochen am Boden der Schale ausgeschiedenen kleinen röthlichen Prismen hatten die Zusammensetzung $Fe_2(PO_4H_2)_4PO_4H + 4H_2O$, waren somit sehr nahe Monoferriphosphat. Ohne gänzlichen Ausschlufs der Luft lassen sich auf diese Weise überhaupt keine Ferrophosphate gewinnen

und es ist daher kaum zweifelhaft, daſs die von Debray (1) durch Kochen von Eisen mit Phosphorsäure erhaltene und für Diferrophosphat gehaltene krystallinische Ausscheidung nichts anderes als ein mit etwas Oxydulsalzlösung verunreinigtes Triferriphosphat gewesen ist. Die Darstellung des *Monoferrophosphats* $Fe_2(PO_4H_2)_4 + 4 H_2O$ gelingt erst, wenn alle Operationen vom Lösen bis zum Auswaschen mit Aether in einem luftfreien Wasserstoffstrom vorgenommen werden, was mittelst eines einfachen von Ihnen näher beschriebenen Apparats geschieht. Es ist ein fast vollkommen weiſses Krystallmehl, welches sich ohne Veränderung in mit Kohlensäure gefüllten Röhren aufbewahren läſst. An der Luft backt es zuerst teigig zusammen, wird dann fest und spröde, die Farbe ist zuerst deutlich blaugrau, dann weiſs mit einem Stich ins Rothe, wird dann wieder gleichmäſsig graublau, um sehr rasch wieder Rosafärbung anzunehmen, deren Intensität in dem Maſse zunimmt, als der Oxydulgehalt geringer wird. Nach etwa 6 Wochen ist es in ein Ferriphosphat $Fe_2O_3(P_2O_5)_2 + 8 H_2O$ übergegangen, das sich von dem Monoferrophosphat nur durch 1 Atom O mehr unterscheidet. Wenn man das Monoferrophosphat mit Wasser übergieſst, so löst es sich bis auf einen geringen Rückstand, oxydirt sich aber dabei sofort; absoluter Alkohol scheint in der Kälte nicht darauf zu wirken, wird es damit 5 Stunden gekocht, so färbt es sich dunkelblau, indem es in ein vollkommen oxydulfreies Ferriphosphat $(Fe_2)_3(PO_4H)_3(PO_4)_4 + 12^1/_2 H_2O$ verwandelt wird. — *Monoferriphosphat* $Fe_2(PO_4H_2)_6$ wurde von Ihm bei der raschen Verdampfung einer Lösung von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in Phosphorsäure erhalten; verdampft man dagegen unter einer Glocke über Schwefelsäure, so bildet sich immer das schon von Winckler (2) erhaltene *Monodiferriphosphat* $Fe_2O_3(P_2O_5)_2 + 8 H_2O$. Das Monoferriphosphat ist ein rosarothes, aus mikroskopischen rhombischen Tafeln bestehendes Krystallmehl, das in feuchter Luft zerflieſst unter Bildung des

(1) JB. f. 1860, 72. — (2) Buchner's Repert. 1831, 38, 197.

Winckler'schen Salzes. Uebergiefst man es mit Wasser, so entsteht eine schmutzig gelb gefärbte Ausscheidung von der Zusammensetzung $(Fe_2)_4(PO_4)_6(PO_4H)_3$, bringt man es in siedendes Wasser, so wird es immer heller und setzt sich schliefslich als sandiges Pulver, annähernd von der Zusammensetzung des Triferriphosphats $Fe_2(PO_4)_2 + 4H_2O$ zu Boden. Von combinirten Ferriphosphaten hat Erlenmeyer, aufser dem schon oben erwähnten Winckler'schen Salz, das in intensiv rosafarbenen kurzen quadratischen Prismen mit Kantenabstumpfung zu erhalten ist, sich an der Luft nicht verändert und gegen siedendes Wasser sich ähnlich dem Monoferriphosphat verhält, noch *Di-Triferriphosphate* dargestellt. Wird eine Lösung von $1 Fe_2O_3$ in $14 P_2O_5$ (48 Proc.) mit dem 21 fachen Volumen kalten Wassers versetzt, so scheidet sich ein graugelblicher Niederschlag, aus derselben Verbindung $(Fe_2)_3PO_4)_4(PO_4H)_3$ wie die beim Kochen des Monoferrophosphats mit Alkohol erhaltene bestehend, aus; beim Eingiefsen in die entsprechende Menge siedenden Wassers entstand $(Fe_2)_4(PO_4)_6(PO_3H)_3$; wird das Filtrat von diesem einige Zeit gekocht, so bildet sich wieder eine Ausscheidung $(Fe_2)_4(PO_4)_4(PO_3H)_6$; auf Zusatz von Alkohol zur obengenannten Lösung entsteht ein weifser Niederschlag $(Fe_2)_4(PO_4)_2(PO_4H)_9$, der dem Diferriphosphat schon sehr nahe kommt. *Triferriphosphat* $Fe_2(PO_4)_2 + 4H_2O$ bildet sich aufser nach der oben erwähnten Weise beim Kochen der Mono- und Diferriphosphate mit Wasser, wenn man Eisenoxydhydrat in 48 procentige Phosphorsäure einträgt. Es findet zuerst klare Lösung statt, bis zu einem Punkt, bei welchem sich das braune Oxyd nicht mehr löst, sondern in ein weifses Pulver eben dieses Triferriphosphats sich verwandelt. *Monoaluminiumphosphat* $Al_2(PO_4H_2)_6$ scheidet sich beim Abdampfen einer Lösung von Trialuminiumphosphat in Phosphorsäure $(1 Al_2O_3 : 11 PO_4H_3)$ im Wasserbade als blendend weifses Krystallmehl ab, das an der Luft zu einem Syrup zerfliefst und in wenig kaltem Wasser vollkommen klar löslich ist. Eine verdünnte Lösung scheidet beim Kochen ein weifses Pulver aus, das sich beim Erkalten um so rascher wieder löst, je verdünnter die ursprüngliche Lösung gewesen ist. Beim Verdunsten

der Lösung von Trialuminiumphosphat im Schwefelsäureexsiccator entsteht ein vollkommen klarer Syrup, aus welchem durch eine kleine Menge Wasser eine geringe amorphe Ausscheidung erfolgt. Nachdem diese beseitigt und die klare Lösung wieder unter häufigen Umrühren einige Wochen im Exsiccator gestanden hatte, zeigten sich anfangs vereinzelt kleine sechsseitige Blättchen in der Flüssigkeit, welche letztere schliefslich zu einem festen weifsen Kuchen erstarrte. Mit Aether gereinigt erhält man ein blendend weifses Krystallmehl von einem *Mono-Dialuminiumphosphat* $Al_2(PO_4H_2)_4PO_4H + 2H_2O$, das durch kaltes Wasser wahrscheinlich in der Weise zersetzt wird, dafs Monoaluminiumphosphat und ein neues Mono-Dialuminiumphosphat $(Al_2)_3(PO_4H_2)_2(PO_4H)_5$ in Form eines kryptokrystallinischen Pulvers entsteht. — *Trialuminiumphosphat* $Al_2(PO_4)_2 + 4H_2O$ entsteht beim Kochen des sauren Salzes mit der 20 fachen Menge Wasser als ein leicht zu Boden sinkendes kryptokrystallinisches und sich dadurch vortheilhaft von dem durch durch Fällen von Thonerde-Lösungen mit phosphors. Natron erhaltenen gelatinösen Niederschlag (1) unterscheidendes Pulver.

C. A. Burghardt (2) hat nachgewiesen, dafs *Eisenpyrite* beim längeren Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 120° in der Art zerlegt werden, dafs Ferro- und Ferrisulfat neben freier Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff entsteht, und Er glaubt somit, dafs Schwefelwasserstoff und damit in Zusammenhang auch andere natürlich vorkommende Sulfide, wie Kupferglanz, Bleiglanz u. s. w., deren Entstehung man gewöhnlich auf eine Reduction der schwefels. Salze dieser Metalle durch organische Stoffe zurückzuführen pflegt, im Innern der Erde auch ohne die Gegenwart solcher reducirender Stoffe gebildet werden können.

Nach E. F. Smith (3) läfst sich *Chromeisenstein*, wenn nur möglichst fein gepulvert, durch mehrtägiges Erhitzen mit

(1) Vgl. Ludwig, JB. f. 1849, 280. — (2) Chem. News 37, 49. — (3) Sill. Am. J. [3] 15, 198.

Bromwasser auf 180° in zugeschmolzenen Röhren vollständig zersetzen. Der Zusatz einiger Tropfen Brom begünstigt die Zersetzung beträchtlich.

A. Gawalovski (1) hat eine eigenthümliche Art der *Aufbewahrung von fester Chromsäure* mitgetheilt. Ferner macht Er darauf aufmerksam, dafs eine concentrirte Lösung von Chromsäure auf Alkohol nur unmerklich einwirkt und dafs erst auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure sofortige Bildung von Aldehyd und gänzliche Reduction der Chromsäure eintritt.

S. M. Jörgensen (2) ist es gelungen, durch Oxydation einer ammoniakalischen Lösung des Chromchlorürs $CrCl_2$, wobei sich die ursprünglich himmelblaue Flüssigkeit schön roth färbt, und Kochen der oxydirten Lösung mit Salzsäure ein *Chlorpurpureochromchlorid* $(Cr_2, 10\,NH_3)Cl_2 . Cl_4$ darzustellen, das der entsprechenden Kobaltverbindung (siehe diesen Bericht S. 278) ganz analog zu sein scheint. Mit concentrirter Salpetersäure giebt es ein prachtvoll carminrothes *Chloronitrat* $(Cr_2, 10\,NH_3)Cl_2 . 4\,NO_3$, mit Kieselflufssäure ein *Chloropurpureochromsiliciumfluorid* $(Cr_2, 10\,NH_3)Cl_2 . 2\,SiFl_6$, welches unter dem Mikroskop von der Kobaltverbindung nicht zu unterscheiden ist. Er glaubt ferner die Existenz von *Luteo-* und besonders von *Roseochromverbindungen* sicher annehmen zu dürfen.

J. Risler (3) hat, wie früher Gerber (4), die Chromite auch einige dem Chromeisenstein analoge *Manganite* durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Kaliumpermanganat mit einem wasserfreien Metallchlorid bis zur Rothgluth und Auswaschen des entstandenen Products dargestellt. *Calciummanganit* $Mn_5O_{11}Ca$, schwarzes krystallinisches Product, leicht löslich in warmer Salzsäure, weniger in Salpetersäure. *Baryummanganit* $Mn_5O_{11}Ba$, dunkel olivengrünes, Krystallflitter einschliefsendes Pulver, im Verhalten gegen Säuren der Calciumverbindung ähnlich. *Strontiummanganit* $Mn_5O_{11}Sr$, schwarzes weniger kry-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 179. — (2) J. pr. Chem. [2] 18, 248. — (3) Bull. soc. chim. [2] 30, 110. — (4) JB. f. 1877, 259.

stallinisches Pulver, in Salzsäure und Salpetersäure gleich löslich. *Zinkmanganit* $Mn_6O_{11}Zn$, dunkelrothbraune aus zahlreichen Krystallen bestehende Masse. *Bleimanganit* $Mn_6O_{11}Pb$, schwarzes deutlich krystallinisches, dichtes, von concentrirten Säuren unangreifbares, in Königswasser lösliches Pulver.

Th. Morawski und J. Stingl (1) haben die *Manganverbindungen* näher untersucht, welche bei der Oxydation verschiedener Körper durch *Kaliumpermanganat* unter Ausschlufs einer Mineralsäure entstehen. Sie fanden, dafs hierbei constant die Verbindung $Mn_4KH_3O_{10}$ sich bildet, so dafs die verschiedenen Oxydationsprocesse durch einfache Reactionsgleichungen ausgedrückt werden können, z. B. die Oxydation von Rhodankalium:

$$3\,KCNS + 4\,K_2Mn_2O_8 + 3\,H_2O = 2\,Mn_4KH_3O_{10} + 3\,KCNO + 3\,K_2SO_4\,;$$

von Alkohol :

$$3\,C_2H_6O + 2\,K_2Mn_2O_8 = Mn_4KH_3O_{10} + 3\,C_2H_3O_2K + 3\,H_2O\,;$$

von Oxalsäure :

$$12\,C_2O_4H_2 + 4\,K_2Mn_2O_8 = 2\,Mn_4KH_3O_{10} + 3\,K_2CO_3 + 21\,CO_2 + 9\,H_2O;$$

von Glycerin :

$$12\,C_3H_8O_3 + 28\,K_2Mn_2O_8 = 14\,Mn_4KH_3O_{10} + 21\,KCO_3 + 15\,CO_2 + 27\,H_2O.$$

Das constante Auftreten der Verbindung $Mn_4KH_3O_{10}$ veranlafst Sie, auch dem Kaliumpermanganat die Formel $Mn_4K_4O_{16}$ zu geben und darin 6 Sauerstoffatome weniger fest gebunden anzunehmen. Sie betrachten als Stützen dieser Annahme: 1) die von Rammelsberg (2) aufgefundene und auch von Ihnen bestätigte Thatsache, dafs beim Glühen von Kaliumpermanganat die Verbindung $K_2Mn_2O_5$ resp. $K_4Mn_4O_{10}$ entsteht, welche als das Kaliumsalz der obigen Verbindung betrachtet werden darf, und auch, wie Sie zeigen, durch Behandlung mit Wasser in diese übergeht; 2) die Thatsache, dafs die bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Chamäleon und langsamen Zusatz von Wasser oder bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Manganchlorür entstehende Verbindung $Mn_3H_4O_8$

(1) J. pr. Chem. [2] **18**, 78. — (2) JB. f. 1875, 212.

beim Trocknen bei 100° in den Körper $Mn_4H_2O_9$ oder durch Erwärmen mit Kalihydrat in die Verbindung $Mn_4KH_3O_{10}$ übergeht; 3) dafs in dieser Verbindung bei der Digestion mit Chlorbaryum oder Silbernitrat das Kalium durch die äquivalente Menge der betreffenden Metalle ersetzt werden kann; 4) endlich, dafs auch die Formel der Psilomelane Mn_3O_5 resp. Mn_6O_{10}, d. h. $Mn_4H_4O_{10}$, in welchen die vier Wasserstoffatome durch zwei Manganatome ersetzt sind, den Bildungsverhältnissen dieser Körper entspricht.

Fr. Jones (1) hat über die Einwirkung verschiedener *Reductionsmittel auf Kaliumpermanganat* Versuche angestellt. Freier *Wasserstoff* zersetzt die neutralen Lösungen des Permanganats gemäfs der Gleichung :

$$2\,KMnO_4 + 4\,H_2 = Mn_2O_3 + 2\,KHO + 3\,H_2O.$$

Erwärmung beschleunigt die Reaction; ein Zusatz von Alkali verlangsamt dieselbe, indem zuerst ein Manganat gebildet wird. In mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen findet eine ähnliche Zersetzung statt. *Ammoniak* wirkt nach der Gleichung :

$$8\,KMnO_4 + 8\,NH_3 = 4\,Mn_2O_3 + KNO_2 + KNO_3 + 6\,KHO + 9\,H_2O + 3\,N_2.$$

Phosphorwasserstoff nach der Gleichung:

$$6\,KMnO_4 + 4\,PH_3 = 3\,Mn_2O_3 + 2\,KHPO_3 + 2\,KH_2PO_3 + 3\,H_2O$$

und

$$2\,KMnO_4 + PH_3 = Mn_2O_3 + K_2HPO_4 + H_2O.$$

Arsen- und Antimonwasserstoff in ähnlicher Weise:

$$2\,KMnO_4 + AsH_3 = Mn_2O_3 + K_2HAsO_4 + H_2O$$

$$2\,KMnO_4 + SbH_3 = Mn_2O_3 + K_2HSbO_4 + H_2O$$

darauf ein. Die erste Einwirkung der überschüssigen *Oxalsäure* auf Permanganat besteht in der Bildung von Mangan- und Kaliumoxalat und Kohlensäure; auf weiteren Zusatz von Chamäleonlösung scheidet sich Manganoxyd ab und Kohlensäure sowie Sauerstoff wird entwickelt. Werden starke Lösungen von *Manganchlorür* und Permanganat mit einander gemischt, so

(1) Chem. News 37, 36; Chem. Soc. J. 33, 95.

scheidet sich Manganoxyd ab und Chlor- und Sauerstoff werden entwickelt. Verdünnte Lösungen entwickeln nur Sauerstoff aber kein Chlor. Auch beim Vermischen von Eisenoxydul- oder Mangansulfat entweicht Sauerstoff. Howard bemerkt dazu, daſs mit der angegebenen Zersetzung durch Ammoniak die Existenz des Ammoniumpermanganats, eines explosiven Salzes, welches auf der Pariser Weltausstellung 1867 gezeigt wurde, im Widerspruch stehe.

J. A. Wanklyn und W. Cooper (1) haben die oxydirende Wirkung einer stark alkalischen Lösung von *Kaliumpermanganat* auf einige Gase näher untersucht. *Stickoxyd* wird schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft absorbirt und die Lösung unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat entfärbt. Auf *Stickoxydul* und *Stickstoff* ist dagegen die alkalische Chamäleonlösung selbst bei 100° ohne Einwirkung. *Kohlenoxyd* wird angegriffen, wenn auch langsamer und weniger vollständig als das Stickoxyd. Auch freier Wasserstoff wird absorbirt und oxydirt.

W. W. Fisher (2) hat die Producte näher untersucht, welche bei der Einwirkung von starker Salzsäure auf Manganhyperoxyd und Manganoxyd entstehen. Werden die genannten Oxyde bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssiger starker Salzsäure behandelt, so entstehen braune Lösungen, in denen ein höheres Chlorid des Mangans, wahrscheinlich *Mangantetrachlorid* $MnCl_4$ enthalten ist, das sich übrigens sehr rasch in freies Chlor und Manganchlorür umsetzt. Durch Wasser werden diese Lösungen unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat zerlegt. Da ein groſser Ueberschuſs an Salzsäure oder alkalischen Chloriden das Mangantetrachlorid beständiger zu machen scheint, so ist es wahrscheinlich, daſs das Tetrachlorid wie das Platinchlorid nur in Verbindung mit Salzsäure existirt.

Nach G. Vortmann (3) bildet sich beim Zusammenbringen

(1) Phil. Mag. [5] 6, 288. — (2) Chem. Soc. J. 33, 409; Chem. News 37, 270. — (3) Ber. 1878, 2181.

von pyrophosphorsaurem Natron mit *Luteokobaltsalzen* zuerst die Verbindung (Co_2, $12 NH_3$).$P_4O_{18}(ONa)_8$, die erst nach langem Auswaschen mit heifsem Wasser Natron abgiebt und in die von Braun (1) als $3(12 NH_3 . Co_2O_3) + 5 P_2O_5 + 40 H_2O$, von Gibbs (2) als $Co_2(NH_3)_{12} . P_4O_{18}(OH)_2 + 5 H_2O$ zusammengesetzt angenommene, in zarten röthlichen Blättchen krystallisirende Verbindung übergeht. Pyrophosphors. Kali erzeugt in Luteokobaltsalzen eine milchige Flüssigkeit, aus der sich nach einiger Zeit gelbe ölartige Tropfen, die bisweilen krystallinisch erstarren, abscheiden. Pyroantimons. Kali giebt einen ebenfalls kaliumhaltigen blätterig-krystallinischen Niederschlag.

S. M. Jörgensen (3) hat als ersten Abschnitt einer gröfseren Untersuchung über die Chemie der Kobaltammoniakverbindungen Seine Resultate über die *Purpureokobaltsalze* veröffentlicht, worin Er zeigt, dafs dieselben in viele Gruppen zer fallen, welche dadurch charakterisirt sind, dafs sie zwei Aequivalente elektronegatives Radical fester gebunden enthalten, so dafs Chloro-, Bromo-, Nitratopurpureosalze u. s. w. entstehen. Auch die von Gibbs und Genth (4) dargestellten Xanthokobaltsalze dürften danach als Nitropurpureosalze aufzufassen sein. Seine Untersuchung erstreckt sich zunächst auf die *Chloropurpureokobaltsalze*. *Saures Chloropurpureokobaltsulfat* $[(Co_2, 10NH_3)Cl_2]_2SO_4$, $(SO_4H)_8$ wird durch Zusammenreiben von 1 Mol. Purpureochlorid mit etwa 12 Mol. concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und Behandeln der Masse, nachdem die starke Salzsäureentwicklung aufgehört hat, mit 40 ccm. Wasser von 70° auf je 5 g des angewandten Purpureochlorids dargestellt. Es löst sich hierbei fast alles und die rasch filtrirte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten lange dunkelviolete Prismen, welche durch Absaugen und Abspülen mit etwas Alkohol rein erhalten werden können. Es decrepitirt beim Erhitzen und wird durch Wasser oberflächlich unter Bildung des neutralen Sulfates zer-

(1) JB. f. 1862, 205. — (2) JB. f. 1875, 218; f. 1876, 251. — (3) J. pr. Chem. [2] **18**, 209. — (4) JB. f. 1857, 227.

setzt. Silbernitrat scheidet erst beim Erwärmen Chlorsilber, jedoch nicht ganz vollständig ab, mit kohlens. Alkalien läfst es sich längere Zeit, ohne Kobaltoxydhydrat abzuscheiden kochen, es wird auch nicht durch oxals. Ammoniak gefällt. Salzsäure erzeugt sogleich einen Niederschlag von Purpureochlorid; Kieselflufssäure fällt *Chloropurpureokobaltsiliciumfluorid*; Platinchlorid fällt *Chloropurpureokobaltplatinchlorid*. *Normales Chloropurpureokobaltsulfat* (Co_2, $10\,NH_3)Cl_2 . 2\,SO_4 + 2\,H_2O$. Bildet sich beim Behandeln des Purpureochlorids mit der Hälfte der oben angegebenen Menge Schwefelsäure und Lösen der Masse in so viel Wasser, dafs die Abscheidung der Krystalle erst nahe dem völligen Erkalten beginnt. Purpurrothe anscheinend rhombische Krystalle, welche an der Luft, schneller über Schwefelsäure oder beim Uebergiefsen mit heifsem Wasser verwittern. Findet die Abscheidung der Krystalle bei höherer Temperatur statt, so werden wasserfreie, schwarze, nicht verwitternde Octaëder erhalten. Es löst sich in etwa 130 Thln. Wasser von 15°. *Chloropurpureokobaltnitrat* (Co_2, $10\,NH_3)Cl_2 . 4\,NO_3$. Wurde entweder durch Fällen der Lösung des normalen Sulfats mit überschüssiger Salpetersäure oder beim Zerreiben des Purpureochlorids mit Wasser und wenig verdünnter Schwefelsäure und Filtriren der heifsen Flüssigkeit in überschüssige, eiskalte, starke Salpetersäure erhalten. Krystallinischer violetrother Niederschlag, schwer in kaltem (1 Thl. in etwa 80 Thln. Wasser von 15°), ziemlich leicht in heifsem Wasser löslich und daraus umkrystallisirbar, wird jedoch bei längerem Erwärmen leicht in Roseosalz übergeführt. Ein *Chloropurpureokobalthydrat* scheint nicht zu existiren. Wird das Sulfat mit Barythydrat zusammengerieben, so wird eine tiefrothe Lösung erhalten, welche aber ein Gemenge von Roseokobaltchlorid und Roseokobalthydrat zu sein scheint. *Chloropurpureokobaltbromid* (Co_2, $10\,NH_3)Cl_2 . Br_4$ kann durch Fällen des normalen Sulfats oder Nitrats mit concentrirter Bromnatriumlösung oder durch Einfliefsenlassen der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Purpureochlorids in starke Bromwasserstoffsäure, oder endlich durch Fällen des Chlorpurpureocarbonats mit Bromwasserstoffsäure erhalten

werden. Gleicht dem Purpureochlorid sehr, ist jedoch mehr violetroth, es löst sich in 214 Thle. Wasser von 14,3°. *Chloropurpureokobaltjodid* $(Co_2, 10\,NH_3)Cl_2 . J_4$, wird in ähnlicher Weise wie das Bromid als violetter Niederschlag gefällt, der sich aus jodwasserstoffhaltendem Wasser umkrystallisiren läfst und dann dunkelbräunlich violete, millimetergrofse Octaëder bildet. Es löst sich in etwa 15 Thle. Wasser von 15° und giebt mit Jod ein in metallglänzenden braunen Nadeln krystallisirendes, jedoch kaum rein zu erhaltendes Superjodid. *Chlorpurpureokobaltquecksilberchlorid* $(Co_2, 10\,NH_3)Cl_2 . Cl_4 . 6\,HgCl_2$, das schon von Claudet (1) erhaltene schwer lösliche Doppelsalz bildet sich auch bei der Einwirkung von Natriumquecksilberchlorid auf Purpureochlorid. Das von Gibbs (2) beschriebene Salz mit 4 Mol. $HgCl_2$ gehört in der That, wie Gibbs vermuthete, der Roseoreihe an. *Chloropurpureokobaltquecksilberbromid* $[(Co_2, 10\,NH_3)Cl_2]_3Br_8 . 9\,HgBr_2$, durch Versetzen der warmen angesäuerten Lösung des Purpureochlorids oder des Chloronitrats mit wässerigem Natriumquecksilberbromid in violettrothen, rectangulären, wasserfreien Nadeln zu erhalten. *Chloropurpureokobaltquecksilberjodid* $(Co_2, 10\,NH_3)Cl_2 . 4\,HgJ_3$, wird wie die vorhergehende Verbindung in braungelben Nadeln erhalten. Versetzt man die Lösung des Chloronitrats reichlich mit Jodkaliumlösung und dann mit wässerigem Kaliumquecksilberjodid, so entsteht zunächst kein Niederschlag, nach einiger Zeit scheiden sich aber braune glänzende, ziemlich breite Blätter der Verbindung $(Co_2, 10\,NH_3)Cl_2 . J_4 . 2\,HgJ_2$ aus. *Chloropurpureokobaltplatinbromid* $Co_2, 10\,NH_3)Cl_2 . (PtBr_6)_2$, die lauwarme Lösung des Chloronitrats giebt mit Platinbromid einen glänzenden gelbbraunen krystallinischen, aus mikroskopischen rectangulären Tafeln bestehenden Niederschlag. Die auf Zusatz von Zinnchlorid oder Ammoniumzinnchlorid zu den Lösungen des Purpureochlorids oder Chlornitrats entstehende und von Gibbs und Genth für ein Zinndoppelsalz gehaltene krystallinische Fällung enthält nur Spuren

(1) JB. f. 1851, 361. — (2) JB. f. 1875, 218; f. 1876, 251.

von Zinn und besteht aus reinem Purpureochlorid. Analog besteht auch der auf Zusatz von Kaliumzinnbromid erhaltene Niederschlag aus Chlorobromid. *Chloropurpureokobaltsiliciumfluorid* $(Co_2, 10NH_3)Cl_2 . 2SiFl_6$, wird am besten durch Eingiefsen der kalten Lösungen der verschiedenen Chloropurpureosalze in überschüssige Kieselflufssäure in diamantglänzenden, violettrothen, rhombischen, Dichroïsmus zeigenden Blättern mit stumpfen Winkeln von 105,75 bis 106,25 erhalten. Wegen seiner Schwerlöslichkeit dient es nicht blos als Kennzeichen der Chloropurpureosalze, sondern auch zur Nachweisung kleiner Mengen Kieselsäure neben viel Flufssäure. *Chloropurpureokobaltpikrinat*, prachtvolle gelbe spitze Nadeln, welche sich durch überschüssige Pikrinsäure in Purpureochloridlösungen bilden. *Chloropurpureokobaltdithionat* $(Co_2, 10NH_3)Cl_2 . 2S_2O_6$, violett glänzende rectanguläre Prismen, durch Eingiefsen der lauwarmen Chloronitratlösung in unterschwefels. Natron zu erhalten. *Chloropurpureokobalthyposulfit* $(Co_2, 10NH_3)Cl_6 . 2S_2O_3$. Wie das vorhergehende Salz mittelst unterschwefligs. Natrons darstellbar. Bräunlich rothe Krystalle mit scharf begrenzten Flächen der rhombischen Combinationen $\infty P . P\infty$. *Chloropurpureokobaltchromat* $(Co_2, 10NH_3)Cl_2.(CrO_4)_2$, ziegelrothes fleischfarbenes Pulver. *Dichromat* $(Co, 10NH_3)Cl_2.(Cr_2O_7)_2$, lange schmale, schief abgeschnittene, fast goldglänzende röthlichgelbe Blätter. *Chloropurpureokobaltcarbonat* $(Co_2, 10NH_3)Cl_2 . (CO_3)_2 + 9H_2O$. Wird durch Behandeln von Purpureochlorid mit frisch gefälltem Silbercarbonat und rasches Versetzen des tiefkirschrothen Filtrats mit Alkohol in violettrothen, gewöhnlich rectangulären glänzenden Blättern erhalten, welche aufserordentlich rasch verwittern. Beim Auflösen des verwitterten Salzes in wenig Wasser und Zusatz von Weingeist, bis zur bleibenden Trübung, wurde einmal ein aus dunkelviolettrothen kurzen, 4 bis 6 seitigen Prismen bestehender Niederschlag eines Salzes mit 1 Mol. H_2O erhalten. Es scheint ferner auch ein saures Salz zu existiren. *Chloropurpureooxalat* $(Co_2, 10NH_3)Cl_2.(C_2O_4)_2$, wurde zuerst von Gibbs und Genth dargestellt, aber für chlorfrei gehalten. Rectanguläre Prismen häufig zu besenförmigen Aggregaten vereinigt. *Saures Chloro-*

purpureokobalttartrat $(Co_2, 10 NH_3)Cl_2 . (C_4H_5O_6)_4 + 5 H_2O$, wird durch Uebersättigen des Chlorocarbonats mit Weinsäure oder durch Behandeln des Purpureochlorids mit Silbertartrat dargestellt. Lange glänzende violetrothe, schief abgeschnittene Nadeln. *Chloropurpureokobaltpyrophosphat, saures* $(Co_2, 10 NH_3)Cl_2 . (P_2O_7H_2)_2$. Man versetzt das Chloronitrat mit saurem pyrophosphors. Natron oder mit Pyrophosphorsäure allein und fällt mit Weingeist. Violettrothe glänzende, farrenkrautähnlich zusammengewachsene Nadeln. Das normale Salz $(Co_2, 10 NH_3)Cl_2 . P_2O_7 + H_2O$, wird in ähnlicher Weise mittelst neutralen Pyrophosphats erhalten. Lange dünne violettrothe Nadeln, deren Krystallwassergehalt im lufttrockenen Zustande zwischen 3 bis 4 Mol. schwankt. *Chloropurpureokobaltdiphosphorpentamolybdat, saures* $(Co_2, 10 NH_3)Cl_2 . (5 MoO_3, 2 PO_4H)$, wird durch Fällen einer kalten Lösung von Purpureochlorid mit einer kalten Lösung von Molybdänsäure in überschüssiger Phosphorsäure als rosarother krystallinischer Niederschlag erhalten. Das normale Ammoniumsalz $(Co_2, 10 NH_3)Cl_2 . (5 MoO_3, 2 PO_4NH_4)$, wird ebenso nur unter Anwendung des leicht löslichen diphosphorpentamolybdäns. Ammons dargestellt.

A. Descamps (1) hat das *Kobaltocyankalium* in tief amethystblauen Krystallen dargestellt. Es entsteht, wenn man den durch Fällen einer kalten Lösung von Kobaltchlorür mit Cyankalium erhaltenen bräunlichrothen Niederschlag von Kobaltcyanür in einem Ueberschufs einer auf 0° abgekühlten Cyankaliumlösung auflöst und mit kaltem Alkohol verdünnt, worauf sich am andern Tag das Doppelcyanid in violetten Blättchen ausscheidet. Das Salz ist sehr veränderlich und wird bald roth, am besten läfst es sich unter 95procentigem Alkohol aufbewahren. Mit einer grofsen Menge Wasser gemischt wird es unter Bildung von Kobaltcyanür zersetzt, mit wenig Wasser giebt er eine tiefrothe Lösung, mit Bleilösung einen orangegelben Niederschlag von Bleikobaltocyanid;

(1) Compt. rend. 87, 1039.

mit Kobaltlösung einen tiefgrünen Niederschlag einer Kobaltkaliumverbindung des Kobaltocyans.

A. Baubigny (1) hat ein dem Magneteisenstein analog zusammengesetztes *Nickeloxyduloxyd* Ni_3O_4 dargestellt. Es bildet sich leicht, wenn man Nickelchlorür über 350° bis gegen 440° erhitzt und einen Strom von Sauerstoff darüber streichen läßt. Das Product nimmt eine schwärzliche Farbe an, es entweicht Chlor und es tritt ein erheblicher Gewichtsverlust ein. Noch rascher vollzieht sich die Reaction, wenn man statt trockenen feuchten Sauerstoff anwendet, weil sich in diesem Fall Salzsäuregas entwickeln kann. In wenigen Stunden ist das Chlorür in einen grauen metallisch aussehenden Körper verwandelt, welcher unter dem Mikroskop Krystalle von der Form des Spinells erkennen läßt. Es besitzt keine magnetische Eigenschaften und wird auch von einem Magnet nicht angezogen; beim Lösen in Salzsäure entwickelt es Chlor; bei sehr hoher Temperatur verliert es 6,6 Proc. Sauerstoff und geht in Nickeloxydul über, das auf diese Weise gebildete Nickeloxydul ist nicht mehr im Stande Sauerstoff aufzunehmen und in ein höheres Oxyd überzugehen, wodurch sich der Umstand erklärt, warum das Nickel oder seine Salze bei höherer Temperatur oxydirt, immer nur Nickeloxydul gegeben haben.

G. Brügelmann (2) hat, wie früher (3) die Oxyde des Calciums, Strontiums und Baryums, nun auch das *Zinkoxyd* im krystallisirten Zustande durch Erhitzen des salpeters. Zinks dargestellt. Es bildet schöne glänzende hemimorphe Pyramiden des hexagonalen Systems von weißer oder schwach gelblicher Farbe. Es unterscheidet sich von dem amorphen Oxyd dadurch, daß es von Lösungsmitteln viel schwieriger als dieses angegriffen wird. Das spec. Gewicht des krystallisirten Oxydes wurde gleich 5,782 bei 15° bestimmt.

J. Thomsen (4) theilt einige Beobachtungen über *Zink-*

(1) Compt. rend. 87, 1082. — (2) Ann. Phys. [2] 4, 283. — (3) JB. f. 1877, 243 und dieser Bericht S. 238. — (4) Ber. 1878, 2044.

sulfhydrat mit. Wenn man eine verdünnte Lösung von Zinksulfat mit einer äquivalenten Menge einer Schwefelnatriumlösung versetzt, so wird alles Zink niedergeschlagen; der Niederschlag ist wasserhaltiges Schwefelzink. Wenn man eine äquivalente Menge von Natriumsulfhydrat anwendet, so ist die Fällung ebenfalls vollständig, die Lösung reagirt schwach sauer, der Niederschlag ist wahrscheinlich Zinksulfhydrat. Wenn man dagegen die Zinklösung mit dem doppelten Aequivalent von Natriumsulfhydrat versetzt, so erhält man eine klare schwach opalisirende Flüssigkeit, welche sowohl mit Natron als mit Säuren einen Niederschlag von Zinksulfhydrat giebt. Das Verhalten des Natriumsulfhydrats gegen Zinklösungen ist demnach ganz analog mit demjenigen des Natronhydrats.

A. Kupffer (1) macht darauf aufmerksam, daſs das käuflich zu erhaltende *übermangans. Zink* (Zincum hypermanganicum), welches gewöhnlich durch Zersetzung von Kaliumpermanganat mit Zinksiliciumfluorid bereitet werde, durch seine Zersetzlichkeit sich auszeichne, und daſs der einzige Weg ein reines Präparat zu erhalten, in der Darstellung von übermangans. Baryt und Zersetzung desselben mit schwefels. Zink bestehe.

T. A. Readwin (2) theilt einen weiteren Fall einer spontanen Formänderung (3) mit, welchen Er an einem Stück *Cadmiummetall*, das sich in einer fest verschlossenen und versiegelten Flasche befand, beobachtet hatte.

A. und G. Denegri (4) empfehlen Galmei von Oneta, Provinz Bergamo, zur Darstellung von *Indium*.

P. Schützenberger (5) hat bei der Elektrolyse verschiedener Kupferlösungen, am besten einer 10 procentigen Kupferacetatlösung, eine *allotropische Modification des Kupfers* aufgefunden. Man läſst die Kupferlösung vorher einige Minuten kochen, um sie schwach basisch zu machen, und zerlegt sie durch einen Strom von 2 Bunsen'schen oder 3 Daniell'schen

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1878, 481. — (2) Chem. News 37, 172. — (3) JB. f. 1877, 301. — (4) Ber. 1878, 1249 (Corresp.). — (5) Compt. rend. 86, 1265.

Elementen. Das die negative Elektrode bildende Platinblech wird in einer Entfernung von 3 bis 4 cm parallel mit der positiven Kupferplatte angebracht; seine Dimensionen dürfen etwas kleiner sein, als die der positiven Elektrode. In diesem Fall bedeckt sich die der positiven Elektrode zugewendete Seite des Platins mit einer Schicht allotropischen Kupfers, während die andere Seite eine weniger dichte Ablagerung von gewöhnlichem Kupfer erhält. Die neue Modification ist weniger roth als das gewöhnliche Kupfer und so aufserordentlich spröde, dafs sie sich in einem Achatmörser zum feinsten Pulver zerreiben läfst. Ihr spec. Gewicht, das sich wegen der grofsen Oxydirbarkeit nur annähernd bestimmen läfst, liegt zwischen 8,0 und 8,2, während das des gewöhnlichen Kupfers 8,9 ist. Es ist aufserordentlich oxydirbar, die von dem Platin abgelösten Platten irisiren schon in wenigen Minuten in allen Nüancen und nehmen schliefslich eine tief indigblaue Farbe an. Im gepulverten Zustand verwandelt es sich schon nach kurzer Zeit in schwarzes Kupferoxyd. Charakteristisch ist sein Verhalten gegen eine mit dem 10 fachen Gewichte Wasser verdünnte Salpetersäure. War es oberflächlich oxydirt, so wird es zuerst blank und wird dann unmittelbar unter Entwicklung von *Stickoxydul* angegriffen, während es sich gleichzeitig mit einem schwarzen Ueberzug bedeckt. Beim Erhitzen oder durch längere Berührung mit verdünnter Schwefelsäure wird es in die gewöhnliche Modification verwandelt, wobei manchmal eine bemerkbare Wärmeentwicklung stattfindet. Dabei entbindet sich beim Erhitzen im Vacuum oder im Kohlensäurestrom kein Wasserstoff, so dafs die veränderten Eigenschaften des Kupfers nicht etwa einer Beimengung von Kupferhydrür oder eingeschlossenem Wasserstoff zuzuschreiben sind. Auch andere Metalle lassen sich durch Elektrolyse passender Lösungen in eigenthümlichen Allotropien erhalten. So erhielt Er (1) bei der Elektrolyse einer alkalischen Bleilösung eine Modification des Bleies, welche sich schon nach

(1) Compt. rend. 86, 1397.

weniger als einer Stunde in gelbes krystallinisches Bleioxyd verwandelt hatte.

G. S. Johnson (1) hat zur Erklärung der abweichenden Angaben, welche von verschiedenen Beobachtern über die *Aufnahme von Wasserstoff durch glühendes Kupfer* gemacht worden sind, eine gröfsere Reihe von Versuchen ausgeführt, aus denen hervorgeht, 1) dafs das hydrogenisirte Kupfer fast allen Wasserstoff im Vacuum oder bei der Rothglühhitze zurückhält, 2) dafs dasselbe Metall unter verschiedenen Bedingungen verschiedene Quantitäten Wasserstoff einzuschliefsen vermag. Die hierdurch veranlafsten Irrthümer vermeidet man am besten, wenn man nach Thudichum (2) das reducirte Metall vorher einige Zeit im Kohlensäurestrom glüht. Nach Ihm nimmt auch glühendes Kupferoxyd Kohlensäure auf, welche erst beim Schmelzen des ersteren entweicht.

O. Loew (3) kam veranlafst durch die Thatsache, dafs eine Auflösung von Kupferoxydhydrat in Ammoniak eine reichliche Menge von salpetriger Säure bildet, auf die Vermuthung, dafs das *Kupferoxyd-Ammoniak als Oxydationsmittel* manchen Körpern gegenüber fungiren könne. Er fand auch in der That, dafs durch dieses Reagens manche Körper, besonders stickstoffhaltige organische, weitgehende Veränderungen erfahren.

S. Pickering (4) hat die Einwirkung der *Schwefelsäure auf Kupfer* näher untersucht. Nach Ihm sind es nur zwei primäre Reactionen, welche gleichzeitig stattfinden. Nach der ersten bildet sich Kupfersulfat und schweflige Säure :

$$\text{I.}\quad Cu + 2\,H_2SO_4 = CuSO_4 + 2\,H_2O + SO_2,$$

eine Reaction, welche sich wahrscheinlich aus den zwei Phasen :

$$\text{a)}\quad Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2;$$
$$\text{b)}\quad H_2 + H_2SO_4 = SO_2 + 2\,H_2O$$

zusammensetzt. Nach der zweiten bildet sich Kupfersulfür neben Kupfersulfat :

(1) Chem. News 37, 271. — (2) JB. f. 1876, 966. — (3) J. pr. Chem. [2] 18, 298. — (4) Chem. Soc. J. 33, 112; Chem. News 37, 86.

$$\text{II.}\quad 5\,Cu + 4\,H_2SO_4 = Cu_2S + 3\,CuSO_4 + 4\,H_2O.$$

Andere Producte, welche sich hierbei bilden, sind durch die secundäre Wirkung der Schwefelsäure auf das Kupfersulfür veranlafst. Die Einwirkung beginnt bei 19° und nimmt sehr rasch mit steigender Temperatur zu; doch findet erst bei 130° eine wahrnehmbare Gasentwicklung statt. Das entwickelte Gas enthält weder Sauerstoff noch Wasserstoff noch eine Spur von Schwefelwasserstoff. Das Kupfersulfür scheidet sich auf dem Metall selbst und nicht in der Flüssigkeit ab, es besitzt keine krystallinische Structur, sondern ist vollkommen amorph, es wird weder beim Liegen an der Luft noch beim Trocknen bei 100° oxydirt und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem durch Fällen mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Kupfersulfid. Der Einflufs der Temperatur auf die Reaction wurde von Ihm durch zahlreiche Versuche bei verschiedenen Temperaturen festgestellt. Es mögen hier folgende Erwähnung finden. Bei 19° werden 0,0003 Proc. Kupfer, bei 100° 0,104 Proc., bei 150° 2,31 Proc. in einer Minute, bei 220° 70,57 Proc. in einer halben Minute und bei 270° 100 Proc. in wenigen Secunden gelöst. Das Verhältnifs zwischen gebildetem Sulfür und Sulfat ist bei niederen Temperaturen wie 2:3, bei höheren Temperaturen scheint weniger Sulfür gebildet zu werden. Zur Aufklärung der secundären Reactionen hat Er noch das Verhalten der concentrirten Schwefelsäure gegen Kupfersulfid und -sulfür näher untersucht. Das erstere wird nach der Gleichung:

$$CuS + 2\,H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + S + H_2O$$

das letztere nach der Gleichung:

$$Cu_2S + 2\,H_2SO_4 = CuS + CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$$

angegriffen. Aus experimentellen und theoretischen Gründen zieht Er den Schlufs, dafs die Bildung des Kupfersulfürs weder durch den den nascirenden Wasserstoff, noch durch Schwefelwassersoff, noch durch die Verbindung des Metalls mit freiem Schwefel, sondern durch eine directe Wirkung des Kupfers auf den Schwefel der Schwefelsäure erfolge. In einigen Fällen wurde auch die Bildung eines Sublimats von Schwefel beobachtet. Dasselbe entstand jedoch immer

nur nach vollständiger Lösung des Kupfers und rührte daher jedenfalls von dem bei der Zersetzung des Kupfersulfids auftretenden Schwefel her, welcher sich an den Wänden des Gefäſses hinaufgezogen hatte. Auch der Einfluſs des galvanischen Stroms auf diese Reactionen wurde untersucht. Bildete das Kupfer die positive Elektrode, so löste es sich rascher und bildete mehr Sulfür, bildete es die negative Elektrode so entstand mehr Kupfersulfat. Bezüglich des mit andern Metallen verunreinigten Kupfers wurde beobachtet, daſs dieses sich rascher löste und daſs gewöhnlich beide Sulfide entsprechend der rascheren Bildung von Sulfür und seiner darauf folgenden Zersetzung durch die Schwefelsäure entstehen. Schlieſslich wurde noch die Wirkung verdünnterer Säuren untersucht und gezeigt, daſs schon eine Säure $H_2SO_4 + 2\,H_2O$ keine Wirkung mehr auf reines Kupfer ausübt.

Fr. Kessel (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Bildung von *Doppelsalzen des unterschwefligs. Kupferoxyduls* fortgesetzt. Es ist Ihm gelungen das gelbe Salz in der von Siewert (3) gegebenen Zusammensetzung $Cu_2S_2O_3$, $Na_2S_2O_3$, CuS nur von anderem Wassergehalt zu erhalten, wenn man dafür Sorge trägt, daſs während des Ausscheidens durch Hineinwerfen von Schnee die Temperatur auf 0° gehalten wird. Er findet ferner, daſs das Verhältniſs, in welchem die beiden Salze auf einander reagiren, nicht das von Siewert angegebene $5\,S_2O_3Na_2 : 3\,CuSO_4$, sondern $2\,S_2O_3Na_2 : CuSO_4$; oder ein Multiplum hiervon ist; daſs der Bildung des Salzes übrigens die eines Doppelsalzes mit mehr Natriumhyposulfit vorausgehe, schlieſst Er aus der plötzlichen Gelbfärbung nach einem gewissen Zusatz von Kupfersulfatlösung, sowie daraus, daſs das farblose Gemenge mit Natronlauge keinen Niederschlag giebt, daſs dagegen, wenn man dem Gemenge noch so viel $CuSO_4$-Lösung hinzugesetzt hat, daſs eben die Gelbfärbung eintritt, Natronlauge sofort einen Niederschlag von Kupferoxydul bewirkt. Er hat ferner die bei

(1) Ber. 1878, 1581. — (2) JB. f. 1877, 278. — (3) Pogg. Ann. [illegible], 328.

der Reaction auftretende freie Schwefelsäure bestimmt, indem Er den aus der Zersetzung von überschüssigem $Na_2S_2O_3$ durch dieselbe resultirenden Schwefel ermittelte und gefunden, daſs auf 2 Mol. $CuSO_4$ 1 Mol. H_2SO_4 kommt, was vollkommen der ersten Phase der Reaction :

$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,CuSO_4 = Cu_2Na_2(S_2O_3)_2 + SO_4Na_2 + SO_2 + O$$

entspricht. Das über Schwefelsäure getrocknete gelbe Salz wollte Er wie früher durch Uebergieſsen mit Salzsäure in das weiſse Salz überführen, fand jedoch, daſs sich dasselbe dieſsmal mit tiefdunkelbrauner Farbe in der Salzsäure löste; Er glaubt, daſs dieſs verschiedene Verhalten in dem verschiedenen Wassergehalt begründet sei. Alkohol schlägt aus der braunen Lösung ein chokoladefarbiges Pulver nieder, das beim Erhitzen sich in Schwefelkupfer, schweflige Säure, Schwefel und schwefelsaures Natron zersetzt, in Wasser und verdünnter Salzsäure unverändert löslich ist, beim Kochen mit letzterer aber schweflige Säure entwickelt und einen Niederschlag von Schwefelkupfer erzeugt. Schwefelammonium und Natronlauge fällen die verdünnte wässerige Lösung nicht; aus der concentrirten wird durch Natronhydrat ein Gemenge von Kupferoxydul und Schwefelkupfer niedergeschlagen. Zink entwickelt in der salzsauren Lösung Schwefelwasserstoff. Ammoniak, ohne Wirkung in der Kälte, scheidet beim Kochen Schwefelkupfer ab, indem sich die Flüssigkeit blau färbt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel : $Cu_2Na_2(S_2O_3)$, 2 CuS.

J. Thomsen (1) schlieſst aus verschiedenen besonders auch thermischen Gründen, daſs das aus einer Lösung eines Kupferoxydsalzes mittelst Schwefelwasserstoff niedergeschlagene Schwefelkupfer nicht *Kupfersulfid* CuS, sondern ein Gemenge eines schwefelärmeren Sulfürs mit Schwefel ist. Zur Bestimmung des gebildeten Schwefelkupfers hat Er eine verdünnte Lösung von Kupfervitriol mit dem doppelten Aequivalent von Schwefelnatrium gefällt, die durch aufgelösten Schwefel stark gelbe

(1) Ber. 1878, 2048.

Flüssigkeit abfiltrirt und den Niederschlag ausgewaschen. Derselbe zeigt über Kalk getrocknet die Zusammensetzung Cu_4S_3.

C. F. Crofs und S. Suguira (1) haben die Einwirkung der *Halogene auf Metalloxyde, zunächst auf Bleioxyd*, bei höherer Temperatur näher untersucht. Bei der Einwirkung eines Gemenges von Jod und Luft auf Bleioxyd entsteht ein gelbes Pulver vom spec. Gewicht 7,81 und von der Zusammensetzung $Pb_9J_2O_8$. Bei Anwendung von reinem Jod, übrigens unter den gleichen Bedingungen, entsteht ein orangegelbes Pulver $Pb_9J_4O_8$. Bei der Einwirkung von Brom und Luft entsteht ein graues Product $Pb_4Br_5O_2$. Reines Brom giebt eine hellbraune krystallinische Masse $Pb_7Br_{11}O_2$. Chlor und Luft liefert die Chloride $Pb_{12}Cl_{21}O_4$ und $Pb_8Cl_{16}O$; reines Chlor Pb_4Cl_7O. Sie haben ferner noch die Einwirkung des Jods auf die Oxyde und Carbonate der Erdalkalien näher studirt und gefunden, dafs bei Gegenwart von Jod Perjodate an der Stelle der Oxyjodide auftreten. Erst bei Ausschlufs der Luft kann die Bildung von Perjodat nicht mehr beobachtet werden.

H. Debray (2) hat das *Sesquioxyd des Bleis* $Pb_2O_3 = PbO_2 . PbO$, das nach Winckelblech (3) bei der Einwirkung von Hypochloriten auf alkalische Bleilösungen entstehen soll, hierbei aber nicht entsteht — das bei dieser Reaction gebildete braune Oxyd ist stets eine Mischung von Monoxyd mit Dioxyd in variablen Verhältnissen — auf andere Weise dargestellt. Wird das Bleihyperoxyd auf eine Temperatur von 440° erhitzt, so entwickelt sich Sauerstoff und es bildet sich Mennige, wie auch beim Erhitzen von Bleioxyd in der Luft oder in reinem Sauerstoff auf diese Temperatur oder darüber Mennige sich bildet. Erhitzt man dagegen das Bleihyperoxyd nur auf 350°, so bildet sich, wenn man mit dem Erhitzen aufhört, nachdem die zuerst rasche Entwicklung des Sauerstoffs sich verlangsamt hat, Bleisesquioxyd als ein grünlichbraunes Pulver. Ebenso wird bei der

(1) Chem. Soc. J. 33, 405. — (2) Compt. rend. 86, 513. — (3) J. pr. Chem. [1] 10, 227.

Einwirkung von Luft oder Sauerstoff auf Bleioxyd oder besser Bleicarbonat, das nur auf 350° erhitzt ist, dieses Sesquioxyd gebildet. Doch darf das Erhitzen nicht sehr lange fortgesetzt werden, weil sich sonst das gebildete Sesquixoyd dissocirt und in Mennige verwandelt, welche einer Oxydation zu dem Sesquioxyd nicht mehr fähig ist.

F. Matthey (1) hat eine eigenthümliche *Zersetzung des Bleisulfats durch Chlornatrium* bei Gegenwart von Bleioxyd beobachtet, darin bestehend, dafs bei Anwendung äquivalenter Mengen Bleisulfat und Chlornatrium etwa die Hälfte in Bleichlorid und Natriumsulfat umgesetzt wird. Die Menge des Bleioxyds kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen eine wechselnde sein, ohne auf die Intensität der Reaction einen Einflufs auszuüben. Nach mehrmals wiederholter Behandlung mit Chlornatrium, wobei stets eine ähnliche Einwirkung stattfindet, bleibt schliefslich ein Gemenge zurück, welches neben etwas unverändertem Bleisulfat aus einem übrigens schon beim Kochen mit Wasser zersetzbaren Doppelsalz von Bleichlorid und Bleicarbonat besteht.

Th. W. Salter (2) beschreibt die Darstellung einiger *Thalliumfarben* von aufserordentlicher Schönheit. Die *gelben* und *orangerothen* Farben bestehen aus Chromaten des Thalliums und werden auf nassem Wege bereitet. Ein sehr feuriges *Grün* erhält man beim Glühen von gelbem Thalliumchromat mit Borsäure, ein Dunkelbraun wird durch Fällen einer Thalliumlösung mit verdünntem Schwefelammonium erhalten.

C. Fronmüller (3) beschreibt im Anschlufs an frühere Versuche (4) einige *Doppelsalze des Thalliumcyanürs* und ein neues *Thalliumcyanürcyanid*. Von den Doppelcyaniden wurden besonders die von Silber, Zink, Quecksilber und Kobalt näher untersucht. *Cyansilberthallium* AgCN, TlCN, leicht lösliche wasserfreie Krystalle, wahrscheinlich aus Würfeln bestehend.

(1) Arch. Pharm. [3] **12**, 233. — (2) Chem. News **37**, 96. — (3) Ber. 1878, 91. — (4) JB. f. 1873, 294.

100 Thl. Wasser lösen bei 16° 7,4 und bei 0° 4,7 Thl. Salz. Seine Lösung ist beständiger als die des Cyanthalliums, sie läfst sich auf dem Wasserbad eindampfen und wird auch durch Kohlensäure nicht so leicht zersetzt. *Cyanzinkthallium* $Zn(CN)_2, 2\,TlCN$, wasserfreie weifse reguläre Krystalle; beobachtete Formen: $\frac{O}{2}$, $\frac{O}{2}\infty O$, $\infty O \infty$, $\frac{O}{2}\infty O \infty$; 100 Thl. Wasser lösen bei 31° 29,6 Thl., bei 14° 15,2 und bei 0° 8,7 Thl. Salz. *Cyanquecksilberthallium* $Hg(CN)_2$, $2\,Tl(CN)$ warzenförmige farblose reguläre Krystalle vorwaltend $\infty O \infty$, dann $\infty O \infty$, O auch O allein. 100 Thl. Wasser lösen bei 10° 13,3 Thl. und bei 1° 7,9 Thl. des Salzes. *Cobaltidcyanthallium* $Co_2(CN)_{12}Tl_6$ wird analog dem Kobaltidcyankalium durch Zusammenbringen von Kobaltoxydul, Thalliumoxydul und Blausäure dargestellt. Schwach gelblich gefärbte Krystallkrusten ohne bestimmt erkennbare Form; 100 Thl. Wasser lösen bei 19,5° 10, bei 9,5° 5,9 und bei 0° 3,6 Thl. Salz. *Thalliumcyanürcyanid* $Tl_2(CN)_4$ bildet sich beim Lösen des Thalliumoxyds in etwa 20procentiger Blausäure. Die Lösung giebt eingedamp.. prachtvolle farblose rhombische Krystalle. Nach Messungen von Moesta hat die Grundpyramide eine Mittelkante von 126°8′, die Polkanten haben Winkel von 99°3′ und 100°55′. 100 Thl. Wasser lösen bei 30° 27,3, bei 12° 15,3 und bei 0° 9,7 Thl. des Cyanürcyanids. Die Lösung reagirt neutral und zersetzt sich bei fortgesetztem Erwärmen unter Bräunung in Ameisensäure, Kohlensäure und Ammoniak, in ähnlicher Weise zersetzt sich auch das trockene Salz bei längerem Aufbewahren. Beim Erhitzen auf 125 bis 130° schmilzt die Verbindung unter stürmischer Entwicklung von Cyan. Das Thalliumcyanürcyanid verhält sich wie eine Mischung von Cyanür mit Cyanid. Verdünnte Säuren zersetzen es unter Freiwerden von Cyanwasserstoff; Kalilauge oder feuchtes Quecksilberoxyd fällen Thalliumoxydhydrat, Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Thalliumsulfür Tl_2S, zugleich entsteht hierbei Rhodanthallium und freie Blausäure. Das *Rhodanthallium* bildet sich auch leicht beim Kochen einer Lösung von Cyanthallium mit Schwefel. Eine Lösung des Thalliumcyanürcyanids bringt

mit den meisten Metalllösungen charakteristisch gefärbte Niederschläge hervor, die jedoch aus den einfachen Cyanüren der betreffenden Metalle bestehen. Mit Jodkalium entsteht sofort ein gelber Niederschlag von Thalliumjodür, während die Flüssigkeit den Geruch des Jodcyans zeigt.

M. P. Muir (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Wismuthverbindungen* fortgesetzt. Er zeigt zunächst das gänzlich verschiedene Verhalten des *Wismuthchlorids* gegenüber dem Phosphortrichlorid, das gewissen Körpern gegenüber als Reductionsmittel aufzutreten vermag. Während Phosphortrichlorid nach Michaëlis (2) auf Chlorschwefel, schweflige Säure, Chromoxychlorid lebhaft einwirkt, ist Wismuthtrichlorid darauf ohne Einwirkung. Für das *neutrale Wismuthoxalat* $Bi_2(C_2O_4)_3$, für welches von Souchay und Lenssen (3) ein Wassergehalt von $7^1/_2$ Mol. angegeben wurde, konnte Er nur einen solchen von 6 Mol. nachweisen. Er zeigt dann ferner, dafs dasselbe schon weit unterhalb der Rothgluth eine Zersetzung erleidet, indem metallisches Wismuth sich bildet. Das beim Kochen mit Wasser gebildete basische Salz $Bi_2(C_2O_4)_2O$, für welches Souchay und Lenssen 1 H_2O, Heintz (4) sogar $1^1/_2$ H_2O als zur Formel gehörend angenommen haben, findet er wasserfrei. Daran schliefsen sich Versuche, welche Er mit den Salzen der sogenannten *Wismuthsäure* ausgeführt hat. Dieselben bestätigen zum Theil die schon von Jacquelain (5) erhaltenen Resultate, zeigen aber auch gleichzeitig, dafs die Verbindung des Kalis mit diesen höheren Wismuthoxyden eine so aufserordentlich lockere ist, dafs sie kaum den Namen einer Säure verdienen. Versuche *Sulfosalze des Wismuths* oder ein höheres Sulfid als Bi_2S_3, oder die von Schneider (6) beschriebene lösliche Verbindung zu erhalten, führten nicht zum Ziel. Schliefslich macht Er noch einige Angaben über das *Wismuthjodid*. Er findet, dafs das durch Fällen erhaltene durch kaltes Wasser leicht zer-

(1) Chem. Soc. J. **33**, 192; Chem. News **37**, 130. — (2) JB. f. 1876, 264; f. 1877, 280. — (3) JB. f. 1858, 248. — (4) JB. f. 1859, 277. — (5) J. pr. Chem. [1] **14**, 1. — (6) JB. f. 1860, 179.

legt wird, unter Bildung von rothem Wismuthoxyjodid; im Uebrigen ist die Oxydation eine schwierigere und weniger vollständige als bei den entsprechenden Chloriden und Bromiden.

A. Carnot (1) macht auf einen beinahe nie fehlenden 1,1 bis 9,8 Prom. betragenden *Bleigehalt* in einer Reihe von Ihm untersuchter Proben von *basisch-salpeters. Wismuthoxyd* aufmerksam. — A. Riche (2) zeigt ferner, dafs dieselben häufig nur die Hälfte, in einem Ausnahmsfalle sogar nur den zwanzigsten Theil der Salpetersäure enthalten, welche sie der Formel $BiONO_3 + H_2O$ gemäfs enthalten sollten, und dafs diefs durch die fehlerhafte Gewohnheit der Fabrikanten bedingt sei, das basische Salz statt mit reinem Wasser mit verdünntem Ammoniak auszufällen. Bezüglich des Bleigehalts konnte Er nur in einem einzigen Falle 3,4 Prom., sonst immer nur weniger als 1 Prom. nachweisen. Carnot (3) erwidert, dafs diese letzteren von den Seinen abweichenden Angaben durch die Verschiedenheit der analytischen Methode verursacht sein könnten. Er beschreibt daher Seine Methode ausführlich.

Auch Chapuis und Linossier (4) machen Mittheilung über den *Bleigehalt des käuflichen basischen Wismuthnitrats*.

W. G. Piper (5) macht auf einen fast stets vorhandenen Ammoniakgehalt des *Bismuthum subnitricum* aufmerksam.

E. A. Letts (6) hat einen Rückstand untersucht, welcher beim Lösen von käuflichem *Wismuth* erhalten wurde, und in demselben hauptsächlich Selen- und Tellurverbindungen des Wismuths, Silbers und Golds nachgewiesen.

F. W. Fletscher (7) beschreibt ein eigenthümliches *Doppeljodid von Wismuthtrijodid mit jodwasserstoffsaurem Chinin* $(BiJ_3)_2C_{20}H_{24}N_2O_2 . HJ$. Dasselbe ist ein schön rother Niederschlag, der wie das Kupfer-Quecksilberjodid die Eigenthümlichkeit besitzt beim Erwärmen seine Farbe in schwarz umzu-

(1) Compt. rend. 86, 718; im Ausz. Dingl. pol. J. 229, 98. — (2) Compt. rend. 86, 1502; im Ausz. Dingl. pol. J. 229, 95. — (3) Compt. rend. 87, 208. — (4) Compt. rend. 87, 169. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 7, 849. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 9, 405. — (7) Pharm. J. Trans. [3] 9, 251.

wandeln, beim Erkalten dagegen seine ursprüngliche Farbe wieder anzunehmen. Es ist wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, dagegen wird es vollständig von einer alkoholischen Jodkaliumlösung aufgenommen; stärkere Säuren zersetzen es unter Freiwerden von Jod und Ammoniak, unter Zerstörung der Farbe und Hinterlassung eines unlöslichen Rückstandes von Wismuthoxyd und Chinin. Gerrard (1) macht dazu die Bemerkung, daſs dieses rothe Salz schon früher beschrieben worden sei, worauf Fletscher (2) erwiedert, daſs möglicherweise darunter der rothe Niederschlag verstanden sein könnte, welcher durch Einwirkung von Jodkalium auf basisches Wismuthnitrat entstehe.

S. C. Betty (3) beschreibt die Darstellung und Anwendung von *öls. Wismuthoxyd*, Williams (4) die einer Verbindung von *Glycerin mit Wismuthnitrat*, ausgezeichnet dadurch, daſs es in überschüssiger Kalilauge sich löst.

Th. Carnelley und L. T. O'Shea (5) haben Ihre (6) Angaben über das *Zinntetrabromid* vervollständigt. Die nach der Dumas'schen Methode ausgeführte Dampfdichtebestimmung entsprach dem Molekulargewicht $SnBr_4$.

R. Schneider (7) macht bezüglich der neuen Atomgewichtsbestimmung des Antimons durch Cooke (8) einige Bemerkungen, worin Er den Gefühlen der Befriedigung und Genugthuung Ausdruck verleiht, welche Ihm die Bestätigung des von Ihm früher gefundenen Atomgewichts durch die neueren Bestimmungen von Cooke gewährt habe.

B. W. Gerland (9) hat nun auch (10) die *Sulfate des Vanadinpentoxyds* näher untersucht. Vanadinsäureanhydrid lös tsich je nach seiner Darstellung mehr oder weniger leicht in Schwefelsäure auf. Das geschmolzene krystallinisch erstarrte Pentoxyd

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 254, 297, 320. — (2) Ebendas. [3] 9, 297. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 7, 469, 484. — (4) Ebendas. [3] 7, 470, 484 Bemerkung von B. Squire darüber Ebendas. [3] 7, 508. — (5) Chem. Soc. J. 33, 55. — (6) JB. f. 1877, 278. — (7) Ann. Phys. [2] 5, 265. — (8) JB. f. 1877, 284. — (9) Ber. 1878, 98; Chem. News 37, 127, 138. — (10) Vgl. JB. f. 1877, 290.

löst sich nur langsam, das durch Erhitzen des Ammoniumvanadinats bei niederer Temperatur erhaltene dunkelbraunrothe Oxyd dagegen leicht und unter Wärmeentwicklung in derselben auf. Die goldfarbige Metavanadsäure VHO_3 verhält sich trotz der feinen Vertheilung dem stark erhitzten heller gefärbten Vanadinpentoxyd ähnlich. Die erhaltenen Lösungen sind concentrirt syrupartig und rothbraun wie Eisenchlorid und werden durch Verdünnen gelb und darauf grün; stark eingedampft scheiden sie ein hartes krystallinisches Salz von der Farbe des krystallisirten Eisenchlorids ab; sie sind sehr empfindlich gegen reducirende Substanzen, so daſs ihre Reindarstellung nur bei vollständigem Fernhalten von Staub und Feuergasen möglich ist. Zur Darstellung des Trisulfats V_2O_5, $3SO_3$ suchte Er nach Berzelius' Vorschlag die überschüssige Schwefelsäure bei möglichst niederer Temperatur (200°) abzurauchen. Es zeigte sich jedoch, daſs neben einer theilweisen Reduction zu dem unlöslichen Sulfat des Vanadintetroxyds auch schon eine Zersetzung des Vanadinsäuretrisulfats stattgefunden hatte. Das Verhältniſs zwischen $SO_3 : V_2O_5$ ergab sich wie 2,3 : 1. Dagegen läſst sich diese Verbindung erhalten durch lebhaftes Kochen der Lösung des Vanadinpentoxyds in viel überschüssiger Schwefelsäure. Es scheiden sich hierbei theils undurchsichtig braune, theils durchsichtige rubinrothe stark glänzende oktaëdrische Krystalle, oder bei weniger lang fortgesetztem Kochen während des Erkaltens feine goldgelbe lebhaft glänzende Nadeln ab, welche mit groſser Begierde Feuchtigkeit anziehen und zu einem gelbbraunen Syrup zerflieſsen. In kaltem Wasser oder Alkohol lösen sie sich klar, aber schon geringe Temperaturerhöhung veranlaſst die Ausscheidung brauner Vanadinsäure. Ihre Reindarstellung ist sehr schwierig, da die gleichzeitige Bildung von unlöslichem schwefels. Vanadintetroxyd kaum zu vermeiden ist. Ihre wahrscheinlichste Zusammensetzung mit Rücksicht auf ihre Zerflieſslichkeit und die Schwierigkeiten der Reindarstellung ist $V_2O_5 . 3SO_3$. Wird die Lösung des Vanadinpentoxyds in überschüssiger Schwefelsäure statt bis zum Kochen nur auf 130 bis 150° längere Zeit erhitzt, so scheiden sich harte undurchsichtige ziegelrothe Krusten

ab, deren Analyse darauf hindeutet, dafs sie aus Vanadinsäuredisulfat $V_2O_5, 2\,SO_3$ bestehen, während Fritsche (1), der diese Krusten schon beobachtet hatte, für dieselben die Zusammensetzung $V_2O_5, 2\,SO_3 + H_2O$ angenommen hatte. Reiner läfst sich diese Verbindung durch Erhitzen des Trisulfats auf die Temperatur des schmelzenden Bleies erhalten. Es hinterbleibt eine hellrothe Masse mit lebhaft glänzenden kleinen Krystallflächen, welche an feuchter Luft zerfliefst, aber schon durch die geringste Menge flüssigen Wassers unter Ausscheidung von Vanadinsäure sich zersetzt. Bezüglich der Dialyse der Lösungen von Vanadinpentoxyd in überschüssiger Schwefelsäure hat Er folgendes beobachtet. Eine heifs bereitete oder gekochte Lösung von Vanadinpentoxyd in überschüssiger Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und auf den Dialysator gebracht, tritt rasch die freie Säure mit wenig Vanadin an das äufsere Wasser ab, bis eine Verbindung $V_2O_5, 4\,SO_3$ übrig geblieben ist; von diesem Punkte an verläuft die Ausscheidung der Schwefelsäure nur langsam und die Zusammensetzung der rückständigen Lösung nähert sich immer mehr und mehr der Formel $V_2O_5, 2\,SO_3$. Wesentlich verschieden verhält sich eine kalt bereitete Lösung des amorphen Vanadinpentoxyds in überschüssiger Schwefelsäure; dieselbe wird sehr bald blutroth wie Eisenacetat, und schon nach zweimaligem Wechseln des Wassers hat sich eine grofse Menge brauner Vanadinsäure auf dem Dialysator und eine geringere im äufseren Wasser abgeschieden. Er glaubt daher annehmen zu dürfen, dafs die kalt bereitete Lösung nur eine molekulare Vereinigung des Vanadinpentoxyds mit Schwefelsäure, die heifs bereitete dagegen die atomistische Verbindung $(V_2O_2), 3\,SO_4$ enthalte. Werden berechnete Mengen von $(V_2O_2), 3\,SO_4$ und K_2SO_4 in wenig Wasser gelöst mit einander gemischt, so scheiden sich bald bernsteingelbe Krystalle oder traubige Massen aus, welche einer Verbindung $K_2O, V_2O_5, 2\,SO_3 + 6\,H_2O$ entsprechen. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei Gegenwart von mehr oder weniger

(1) JB. f. 1851, 35.

freier Schwefelsäure, sowie auch durch Vermischen des an der Luft zerflossenen basischen Sulfats V_2O_5, 2 SO_3 mit Kaliumsulfatlösung. Die Krystalle erreichen oft die Gröfse von 2 bis 3 mm, sind unveränderlich an der Luft, verlieren aber ihr Wasser vollkommen bei 100°; von kaltem Wasser werden sie zersetzt unter Bildung eines braunen Schlammes und einer gelben Lösung. Der erstere enthält nur noch Spuren von Schwefelsäure. Ammoniumsulfat giebt eine ähnliche Doppelverbindung. Concentrirte Lösungen von Am_2SO_4 und V_2O_5, 3 SO_3 scheiden über Schwefelsäure rostbraune warzige aus mikroskopischen sehr feinen Nadeln bestehende Gebilde ab, welche sich von der vorigen Verbindung dadurch unterscheiden, dafs sie von kaltem Wasser ohne Abscheidung von Vanadinsäure gelöst werden. Ihre Zusammensetzung ist annähernd Am_2O, V_2O_5, 2 SO_3 + 4 H_2O. Mit Natrium- und Magnesiumsulfat scheint sich das Sulfat des Vanadinpentoxyds weder zu verbinden noch umzusetzen.

H. Baker (1) beschreibt einige *Oxyfluoride des Vanadins*. *Blätteriges Kaliumfluoroxyvanadat* 6 KFl, V_2O_5, 2 $VOFl_3$ + 2 H_2O. Vanadinpentoxyd löst sich leicht und unter bedeutender Temperaturerhöhung in saurem Fluorkalium. Beim Erkalten scheiden sich gelbe krystallinische Kügelchen aus, die aus Anhäufungen von wahrscheinlich hexagonalen Täfelchen bestehen. Es löst sich in Wasser mit tiefgelber Farbe. *Nadelförmiges Kaliumfluoroxyvanadat* 3 $HKFl_2$, 2 $VOFl_3$, bildet sich beim Lösen des vorhergehenden Salzes in warmer wässeriger Flufssäure in langen dünnen büschelförmigen Nadeln, welche getrocknet nach Flufssäure riechen, Glas rasch angreifen und von kalter Schwefelsäure unter Aufbrausen zersetzt werden. *Ammoniumfluoroxyvanadate* bilden sich leicht beim Auflösen von Vanadinpentoxyd in saurem Ammoniumfluorid. Die vanadinreiche Lösung krystallisirt nicht beim Stehen, setzt man jedoch einen Ueberschufs von Wasserstoffammoniumfluorid hinzu, so scheiden sich schwach gelbliche perlmutterglänzende durchscheinende äufserst

(1) Ber. 1878, 1722; Chem. Soc. J. 33, 388.

dünne hexagonale Blättchen des *blätterigen Ammoniumfluoroxyvanadats* $6\,NH_4Fl, V_2O_5, 2\,VOFl_3 + 2\,H_2O$ ab. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und widersteht der Wirkung von kalter concentrirter Schwefelsäure. Setzt man zu der wässerigen Lösung mehr Wasserstoffammoniumfluorid, so fällt aus der Lösung ein hellgelber krystallinischer Niederschlag von *pyramidenförmigem Ammoniumfluoroxyvanadinat* $12\,NH_4Fl, V_2O_5, 2\,VOFl_3$. Das Salz besitzt eine dem Kaliumchromat sehr ähnliche gelbe Farbe, seine Krystallform nähert sich der eines regulären Oktaëders, gehört jedoch nach seinem Verhalten gegen das polarisirte Licht nicht dem regulären System an. Durch Auflösen in warmer Flufssäure erhält man beim Erkalten *nadelförmiges Ammoniumfluoroxyvanadat* $3\,NH_4HFl_2, 3\,VOFl_3$ in hellgelben Nadeln oder Säulen, welche in trockenem Zustande nach Flufssäure riechen, mit kalter Schwefelsäure aufbrausen und auf Glas gelegt unter Abscheidung von Vanadinsäure sich röthlich färben. *Ammoniumfluoroxyhypovanadat* $2\,NH_4Fl, VOFl_2 + H_2O$ wird erhalten, wenn man zuerst durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine flufssaure Lösung von Vanadinpentoxyd Hypovanadinoxyd (Vanadintetroxyd) darstellt und dazu Wasserstofffluorammonium setzt. Es scheiden sich klare blaue monokline Krystalle $\infty P . 0P$ manchmal mit einer Andeutung von $+P$ ab. $a : b = 0{,}9653 : 1 . L = 38^0 2'$. Seine wässerige Lösung wird durch Alkohol gefällt; von kalter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen. *Zinkfluoroxyvanadat* $ZnFl_2, ZnO, 2\,VOFl_3 + 14\,H_2O$, bildet sich beim Lösen von Zinkcarbonat und Vanadinpentoxyd im richtigen Verhältnifs in Flufssäure und scheidet sich beim Verdampfen in harten gelben Krystallen ab, welche monoklinischen Prismen mit den Combinationen $\infty P . \infty P\infty . \infty P\infty . 0P . + P\infty$, dem Achsenverhältnifs $a : b : c = 0{,}93 : 1 : 0{,}83$ und dem Neigungswinkel 46^0 annähernd entsprechen. An der Luft zersetzt es sich langsam, indem es sich mit einer braunen bis hellrothen Schicht überzieht.

H. E. Roscoe (1) hat einige Angaben über *metallisches*

(1) Chem. News 37, 25.

Niobium und ein neues Niobiumchlorid gemacht. Das erstere wird erhalten, wenn man den Dampf von Niobiumpentachlorid mit Wasserstoff gemengt durch eine glühende Röhre hindurchleitet. Das so erhaltene metallische Niobium besitzt eine stahlgraue Farbe und prächtigen Metallglanz. Es wird in der Kälte von Salzsäure, Salpetersäure oder selbst Königswasser nicht angegriffen; starke Schwefelsäure löst es dagegen rasch und giebt eine farblose Lösung. Mit Chlor verbindet es sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erhitzen giebt es Niobpentachlorid und etwas Oxychlorid; im Luftstrom erhitzt, verbrennt es zu Niobsäureanhydrid. Sein spec. Gewicht ist 7,06 bei 15,5. Wird der Dampf von Niobpentachlorid durch eine glühende Röhre geleitet, so zersetzt es sich und an den Wänden der Röhre setzt sich ein schwarzer krystallinischer, jodähnlicher Anflug von *Niobtrichlorid* $NbCl_3$ ab. Dasselbe ist nicht flüchtig, auch nicht zerfliefslich und wird weder durch Wasser noch Ammoniak zersetzt, in Berührung mit Salpetersäure wird es in Niobsäure übergeführt. Wird der Dampf von *Nioboxychlorid* mit Kohlensäure über glühende Holzkohlen geleitet, so findet keine Veränderung statt. Ersetzt man die Kohlensäure durch Chlor, so wird Niobpentachlorid gebildet. Wird Niobtrichlorid in einem Kohlensäurestrom erhitzt, so ensteht ein weifses Sublimat von Nioboxychlorid und Kohlenoxyd. Es ist dies der erste Fall, dafs Kohlensäure durch ein metallisches Chlorid zerlegt wird.

Nach S. Kern (1) besteht der aus salpetersäurehaltiger Lösung des *molybdäns. Ammoniaks* sich absetzende gelbe Niederschlag aus einem basischen Salz und nicht, wie Jungck (2) annimmt, aus einer isomeren Modification der Molybdänsäure. Er bestätigt ferner die Angaben von Uelsmann (3), dafs derselbe auch im Dunkeln sich bildet.

J. Lefort (4) hat die Zusammensetzung und Eigenschaften einiger wolframsauren Salze, besonders der Sesquioxyde, näher

(1) Chem. News **37**, 98. — (2) JB. f. 1876, 271. — (3) JB. f. 1877, 1071. — (4) Compt. rend. **87**, 748.

untersucht. *Wolframsaure Thonerde* Al_2O_3, $(WoO_3)_3 + 8\,H_2O$ entsteht beim Fällen von Alaunlösung mit wolframs. Natron als weißer voluminöser Niederschlag in 1500 Thl. Wasser von 15° löslich. Das saure Salz $Al_2O_3(WoO_3)_4 + 9\,H_2O$ entsteht, wenn man wässerige concentrirte Lösungen von Alaun und saurem Natriumwolframat mit einander vermischt, als ein weißer viel dichterer Niederschlag, in 400 Wasser von 15° löslich. *Wolframs. Eisenoxyd* $(Fe_2O_3)_2(WoO_3)_3 + 6\,H_2O$ wird beim Fällen von Eisenacetat mit neutralem Natriumwolframat als gelber Niederschlag, der sich in ungefähr 300 Thl. Wasser von 15° löst, erhalten. Ein einfach basisches Salz Fe_2O_3, $2\,WoO_3 + 4\,H_2O$ entsteht in ähnlicher Weise beim Fällen mit saurem Natriumwolframat als braungelber in ungefähr 50 Thl. Wasser löslicher Niederschlag. Auch die Eisenoxydulsalze geben mit neutralem oder saurem wolframsaurem Natron Niederschläge, welche jedoch so wenig beständig sind, daß sie sich nicht rein erhalten ließen. *Wolframs. Chromoxyd*, das basische Salz Cr_2O_3, $2\,WoO_3 + 5\,H_2O$ wird beim Fällen von Chromacetat mit neutralem Natriumwolframat als blaugrüner in 400 Thl. Wasser von 15° löslicher, das neutrale Salz Cr_2O_3, $3\,WoO_3 + 3\,H_2O$ beim Fällen von Chromalaun mit saurem Natriumwolframat als schmutzig grünes Pulver, ein saures Salz Cr_2O_3, $4\,WoO_3 + 6\,H_2O$ beim Zusammenkommen von Chromacetat und saurem Natriumwolframat und Eingießen der Mischung in starken Alkohol erhalten. *Wolframs. Uranoxyd*, basisches U_2O_3, $WoO_3 + 2\,H_2O$, gelber amorpher, wenig löslicher Niederschlag; neutrales U_2O_3,$3\,WoO_3 + 5\,H_2O$, hellgelber amorpher Niederschlag. *Wolframs. Antimonoxyd.* Wahrscheinlich die neutrale Verbindung entsteht beim Fällen einer Brechweinsteinlösung mit neutralem wolframs. Natron als weißer schwerer beim Auswaschen mit Wasser zersetzbarer Niederschlag. Das saure Salz $Sb_2O_3 . 5\,WoO_3 + 4\,H_2O$ wird als gelblicher schwerer in Wasser ziemlich und ohne Zersetzung löslicher Niederschlag beim Fällen mit saurem Natriumwolframat erhalten. *Wolframs. Wismuthoxyd* bildet sich, wenn eine Lösung von Wismuthnitrat in wässerigem Glycerin mit wolframs. Natron gefällt wird. Der entstehende weiße Niederschlag wird jedoch

schon durch Wasser in Salze von verschiedener Zusammensetzung zerlegt. Wendet man saures wolframs. Natron an und vermeidet man durch einen Zusatz von essigs. Natron das Auftreten freier Salpetersäure, so erhält man bei hinreichender Concentration weifse glimmerartige Krystalle eines sauren Salzes, wahrscheinlich Bi_2O_3, $6\,WoO_3 + 8\,H_2O$.

G. Vulpius (1) empfiehlt zur mechanischen Reinigung von Quecksilber das alte längst bekannte Verfahren, es durch ein trockenes mehrfach mit einer Nadel durchstochenes Filter von starkem Papier laufen zu lassen.

H. W. Langbeck (2) macht darauf aufmerksam, dafs Mischungen von *Calomel und Zucker* im trockenen Zustande zwar nicht aufeinander einwirken werden, dafs aber, wenn hierbei nicht die nöthige Sorgfalt beobachtet wurde, ein kleiner Theil des Quecksilberchlorürs in Chlorid und metallisches Quecksilber übergehen kann.

F. M. Corwin (3) hat den Einflufs verschiedener mechanischer und chemischer Agentien, wie Pulvern, Sublimiren, Behandlung mit kochendem Wasser, verdünnten Säuren oder Salzen auf *Calomel* näher untersucht.

A. Ditte (4) hat die Einwirkung gasförmiger *Halogenwasserstoffsäuren auf Quecksilbersulfat*, sowie die Einwirkung der *Schwefelsäure auf die Haloïdverbindungen dieses Metalls* untersucht. Er findet, dafs die von Berzelius angenommene Zersetzung des Sulfates durch Salzsäure nicht eintritt, sondern dafs sich die Chlorwasserstoffsäure unter Wärmeentwicklung damit einfach zu einer schmelzbaren ohne Zersetzung flüchtigen und in schönen weifsen Nadeln sublimirbaren Verbindung von der Zusammensetzung $HgSO_4 + 2\,HCl$ vereinigt. Derselbe Körper entsteht auch, wenn eine Lösung von Quecksilbersulfat mit concentrirter Salzsäure verdampft wird. Die Thatsache, dafs diese Doppelverbindung sich ohne Zersetzung in basisches

(1) Arch. Pharm. [3] 12, 231. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 9, 46. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 9, 105. — (4) Compt. rend. 87, 794.

Salz in Wasser löst, sowie ihre Flüchtigkeit scheint dafür zu sprechen, daſs die Verbindung $HgCl_2 + SO_4H_2$ entstanden ist, und in der That wird auch derselbe in Nadeln sublimirbare Körper erhalten, wenn man Quecksilberchlorid im richtigen Verhältniſs mit Schwefelsäurehydrat erhitzt. Es existirt auch eine entsprechende *Bromverbindung*, welche in gleicher Weise entweder durch Einwirkung von gasförmigem Bromwasserstoff auf trockenes Quecksilbersulfat, oder durch Abdampfen der gemischten Lösungen von Bromwasserstoff und Quecksilbersulfat, oder endlich durch Erhitzen von Quecksilberbromid mit concentrirter Schwefelsäure als ein weiſses aus glänzenden Blättchen bestehendes Sublimat erhalten werden kann, das sich in Wasser ohne Bildung eines basischen Salzes löst. Mit Jodwasserstoff lieſs sich dagegen eine ähnliche Verbindung nicht erhalten.

W. Roberts (1) hat über die Schmelzbarkeit von *Silber-Kupferlegirungen* und über die Dichtigkeiten von *Gold-Kupferlegirungen* Mittheilung gemacht. Seine Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt :

Schmelzpunkte von Silber-Kupferlegirungen :

Gehalt an reinem Silber	Angenäherte Formel	Schmelzpunkt	Gehalt an reinem Silber	Angenäherte Formel	Schmelzpunkt
1000	Ag	1040°	600	Ag_7Cu_8	857°
925	Ag_7Cu	931,1	569,6	Ag_7Cu_9	899,9
820,7	Ag_3Cu	886,2	561,1	Ag_3Cu_4	917,6
798	Ag_5Cu_2	887,0	540,8	$Ag_{20}Cu_{29}$	919,8
773,6	Ag_2Cu	858,3	500	Ag_3Cu_5	940,8
750,3	Ag_7Cu_4	850,4	497	$Ag_{15}Cu_{26}$	962,6
718,9	Ag_3Cu_2	870,5	459,4	$AgCu_2$	960,8
630,3	AgCu	846,8	250,5	$AgCu_5$	1114,1
			0	Cu	1330°

(1) Ann. chim. phys. [5] 13, 111.

Dichtigkeiten der Gold-Kupferlegirungen :

Gehalt an reinem Gold	Gefundene Dichte	Berechnete Dichte	Differens		Cubischer Ausdehnungscoëfficient
1000	19,3208	19,3020	+	0,0188	0,00004245
980,1	18,8885	18,8855	+	0,0030	0,00004270
968,8	18,5805	18,5804	+	0,0001	0,00004284
958,3	18,3562	18,3605	—	0,0043	0,00004296
948,4	18,1173	18,1378	—	0,0205	0,00004308
938,5	17,9840	17,9801	+	0,0039	0,00004319
932,0	17,7911	17,7956	—	0,0045	0,00004326
922,8	17,5680	17,6087	—	0,0407	0,00004337
900,5	17,1653	17,1750	—	0,0097	0,00004360
880,5	16,8062	16,8047	+	0,0015	0,00004380
861,4	16,4882	16,4680	+	0,0202	0,00004399

Die dritte Columne enthält die Dichte der Legirungen unter der Voraussetzung berechnet, daſs keine Volumsänderung bei der Verbindung der Metalle stattfindet. Die groſse Uebereinstimmung, welche zwischen dieser und der gefundenen Dichte vorhanden ist, gestattet, den Gehalt von Goldmünzen u. s. w. auſserordentlich rasch durch die Bestimmung des spec. Gewichts derselben zu ermitteln. Er hat ferner durch Versuche nachgewiesen, daſs die verschiedene Zusammensetzung, welche Silber-Kupferlegirungen auf der äuſseren Oberfläche und im Innern zeigen, zum groſsen Theil von der Art des Erkaltens abhängig ist und daſs wenigstens bei den silberreicheren Legirungen bei langsamem Erkalten diese Differenz eine geringere wird.

Dumas (1) kommt wieder auf die Prout'sche Hypothese zurück, die Atomgewichte für eine gröſsere Anzahl von Elementen als ganze Vielfache von dem des Wasserstoffs zu betrachten und die bis jetzt gefundenen kleinen Abweichungen

(1) Compt. rend. 86, 65; Ann. chim. phys. [5] 14, 289; Chem. Centr. 1878, 133.

auf die Ungenauigkeit unserer Versuche zurückzuführen. Er glaubt namentlich, dafs zur Feststellung der Atomgewichte aufser der Anwendung sehr reiner Körper und einfacher Reactionen, der Reduction auf den luftleeren Raum auch noch andere Vorsichtsmafsregeln in Betracht gezogen werden müssen, die man bis dahin anzuwenden für nicht nöthig befunden hat. Er glaubt, dafs in vielen Fällen, wenn es sich um äufserste Genauigkeit handelt, das Gewicht eines Körpers nur dann als genau anzusehen sei, wenn man ihn bei hoher Temperatur so lange im Vacuum hat verweilen lassen, bis sich nichts mehr aus ihm entwickelt und ein mit dem Apparat verbundenes Barometer auf der normalen Höhe bleibt. Als einen Beweis wie sehr diese letztere Vorsichtsmafsregel nothwendig ist, führt Er das Silber an. Er hält dafür, dafs die Abweichungen, welche man bei den verschiedenen Synthesen des Chlorsilbers beobachtet hat, auf einer Sauerstoffabsorption des Silbers beruhen. Er erhitzte 1 kg reinen auf die gewöhnliche Weise dargestellten Silbers in einem Porzellanballon längere Zeit; bei 400 bis 500° begann eine Gasentwicklung von reinem Sauerstoff, welche 6 Stunden andauerte. Nach dieser Zeit hörte die Gasentwicklung auf und trat auch, als schliefslich das Metall bis zum Schmelzen erhitzt wurde, nicht mehr auf. Nach Abkühlung des Ballons fand sich in demselben ein schön krystallisirter Metallklumpen, welcher ein spec. Gew. von 10,512, also etwas höher als gewöhnlich für Silber angenommen wird, besafs. Die entwickelte Sauerstoffmenge betrug 57 ccm bei 0° und 760 mm oder 82 mg, das angewandte kg Silber enthielt daher nur 999,918 g reines Silber. Bei einem Versuch, wobei der Einflufs der Atmosphäre auf das geschmolzene Silber gesteigert wurde, erhielt Er 158 ccm = 226 mg Sauerstoff; der Silbergehalt des Metalls betrug demnach nur 999,774 g. Bei einem dritten Versuch, in einer Glasröhre ausgeführt, wurden 174 ccm = 249 mg Sauerstoff, also 999,751 g reinen Silbers gefunden. Es geht daraus hervor, dafs diejenigen, welche das metallische Silber zur Grundlage von Atomgewichtsbestimmungen machten, nach Umständen verschiedene Werthe

erhalten konnten, und daſs die von Marignac und Stas (1) erhaltenen Zahlen eher das Verhältniſs 108 : 35,5 statt 108 : 35,45 ergeben, wenn man die für den Sauerstoff nöthige Correction anbrächte. Die gegenseitige Einwirkung von Silber und Sauerstoff verdient überhaupt noch eine eingehendere Untersuchung. Wenn man das Silber bis auf 600° erhitzt, so läſst sich demselben, wie erwähnt, im Vacuum aller Sauerstoff entziehen. Erhitzt man dagegen stärker bis zum Schmelzen und läſst Sauerstoff hinzutreten, so wird derselbe rasch absorbirt, der dann bei der Erstarrung des Metalls unter Spratzen zum Theil abgegeben, zum Theil aber auch von demselben zurückgehalten wird.

D. Tommasi (2) hat die Frage zu beantworten gesucht, ob die *Reduction von Chlorsilber* durch andere Metalle dem Metall selbst oder dem nascirenden Wasserstoff zuzuschreiben ist. Er findet, daſs keine Reduction eintritt, wenn das Metall nicht direct in Berührung mit dem Chlorsilber ist, selbst dann nicht, wenn z. B. Zinkstücke in sehr geringer Entfernung von dem Chlorsilber sich befinden, in der Art, daſs der Wasserstoff durch das Chlorsilber zu streichen gezwungen ist. Im Allgemeinen tritt Reduction ein, wenn die Bildungswärme des entstehenden Chlorürs gröſser ist, als die des Chlorsilbers. Aber auch, wenn dieſs nicht der Fall, wie z. B. beim Kupfer, kann Reduction eintreten, wenn zu der geringeren Bildungswärme die Lösungswärme des Kupferchlorids sich addirt und auf diese Weise ein Plus erzeugt. Natriumamalgam wirkt weder auf Chlorsilber noch Eisenchlorid reducirend ein. Die Thatsache, daſs Wasserstoff unter hohem Druck Chlorsilber reducire, erklärt sich dadurch, daſs die Wärmewirkung durch mechanische Leistung compensirt wird. Durch Sonnenlicht ganz dunkelviolettes Chlorsilber besaſs noch fast genau die für AgCl berechnete Chlormenge, die Annahme, es erfolge hierbei eine Reduction zu Ag_2Cl, wird somit nicht bestätigt.

(1) Vgl. JB. f. 1867, 309. — (2) Ber. 1878, 1249 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 8, 194.

M. C. Lea (1) macht einige Angaben über *Ammonium-Silberjodid.* Wird Jodsilber mit Ammoniak übergossen, so geht die citrongelbe Farbe in weifs über; die Verbindung mit dem Ammoniak ist jedoch eine sehr lose. Schon beim Auswaschen mit Wasser oder beim Stehen an der Luft erscheint die gelbe Farbe wieder. Auffallend ist das Verhalten desselben besonders gegenüber dem Licht. Jodsilber mit überschüssigem Jodkalium gefällt verändert sich nicht am Licht. Wird es jedoch mit starkem Ammoniak übergossen, so dunkelt es sehr rasch und nimmt eine tiefviolete Farbe an, welche jedoch bei längerer Insolation allmählich heller wird und schliefslich ganz verschwindet. Es scheint dieses Bleichen veranlafst zu sein durch Entweichen von Ammoniak, denn in einem wohlverschlossenen Gefäfse findet dasselbe nicht statt. Er hat ferner nachgewiesen, dafs das Dunkelwerden unter Ammoniak von einer geringen Zersetzung des Silberjodids durch dasselbe herrühre, wenigstens liefsen sich kleine Mengen von Ammoniumjodid nachweisen. Wird das unter Ammoniak geschwärzte Jodsilber einige Zeit ins Dunkle gestellt, so nimmt es eine eigenthümliche röthliche Färbung an. Es scheint beinahe, als ob das Jodsilber unter dem doppelten Einflusse des Ammoniaks und des Licht die meisten Farben des Spectrums annehmen kann, was vielleicht einstens zu einer vollständigen Methode der Heliochromie führen kann.

M. Simpson (2) beschreibt ein neues Doppelsalz zwischen *Calcium- und Silberjodid.* Es bildet sich leicht beim Lösen von feuchtem Jodsilber in Jodcalcium, bis nichts mehr aufgenommen wird; beim Erkalten scheidet es sich in langen weifsen glänzenden Nadeln ab, welche schon durch die geringste Menge Wasser vollständig zersetzt werden.

J. R. Santos (3) hat über das Verhalten des *arsenigs. Silbers* gegen Ammoniak und Essigsäure Mittheilung gemacht. Er findet, dafs beim Fällen von 1 Mol. arsenigs. Natron mit

(1) Sill. Am. J. [3] **15**, 379; Phil. Mag. [5] **6**, 73. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 120. — (3) Chem. News **38**, 94.

3 Mol. salpeters. Silber ein schön gelber, Neigung zum Krystallinischwerden zeigender Niederschlag erhalten wird, der sich selbst im zerstreuten Tageslicht dunkler färbt und in wässerigem Ammoniak nur zum Theil, wenn es dagegen alkalische Nitrate enthält, leicht löslich ist; auch von Essigsäure in der Kälte nur wenig gelöst wird. Wenn dagegen zur Fällung von 1 Mol. Natriumarsenit nur 2 oder 1 Mol. Silbernitrat gebraucht werden, so ist der entstehende Niederschlag sowohl in reinem Ammoniak als in kalter Essigsäure löslich. Es scheint demnach, daſs auch saure Silberarsenite existiren, welche sich von dem dreibasischen Salz AsO_3Ag_3 durch ihre Löslichkeit in Ammoniak und Essigsäure unterscheiden.

A. H. Chester (1) berichtet über die Darstellung von *krystallisirtem Gold und Goldamalgamen*. Das erstere läſst sich erhalten, wenn eine Lösung von Goldchlorid und Chlorammonium in einer flachen Schale der Elektrolyse unterworfen wird. Es scheidet sich hierbei das Gold in federförmigen oder farrenkrautartigen feinen Krystallgebilden ab, welche sich dadurch auszeichnen, daſs zwar der Winkel, welchen die beiden Seitenrippen mit einander bilden, 120° beträgt, dagegen der Winkel derselben mit der Mittelrippe von 30° und 90° bis ca. 50° und 70° schwanken kann. Krystalle von Goldamalgam lassen sich leicht erhalten, wenn man auf der Oberfläche eines Stückchen reinen Goldes ein Amalgam sich bilden läſst und nun den Ueberschuſs des Quecksilbers mit einer verdünnten Salpetersäure hinwegnimmt. Es bilden sich so meſsbare, aus hexagonalen Prismen mit aufgesetzten Pyramiden bestehende Krystalle. Auch beim Auflösen von gefälltem Gold in Quecksilber und Behandeln der erkalteten Masse mit Salpetersäure entstehen Krystalle eines etwa 6 Proc. Quecksilber enthaltenden Amalgams.

Nach Kasanzeff (2) ist die Zusammensetzung der flüssigen, beim Pressen durch sämisches Leder unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen hindurchgehenden *Goldamalgame* eine

(1) Sill. Am. J. [3] **16**, 29. — (2) Ber. 1878, 1255 (Corresp.).

constante; sie enthalten unter diesen Umständen 0,126 Proc. Gold. Er vergleicht daher diese filtrirbaren Amalgame mit den Lösungen fester Körper. Zur Trennung dieser Lösungen von Gold in Quecksilber von dem suspendirten Golde eignen sich am besten Capillarröhren von 0,15 bis 0,40 mm Weite. Die auf diesem Wege ausgeführten Versuche ergaben, daſs der Goldgehalt der bei 0° filtrirten Amalgame 0,110 Proc., bei 20° 0,126 Proc., bei 100° 0,650 Proc. beträgt, und zwar sind diese Werthe anabhängig von dem Druck oder der äuſseren Beschaffenheit des Goldes. Er hat ferner die Einwirkung der Salpetersäure auf die flüssigen Amalgame untersucht und gefunden, daſs die beim Auflösen in Salpetersäure sich bildenden Amalgame von der Temperatur der Filtration, der Temperatur bei der Auflösung in Salpetersäure und der Concentration der letzteren abhängig ist. Ueberhaupt haben die hierdurch entstehenden Amalgame eine gelbe bis braune Farbe und enthalten wenig Quecksilber (8,4 bis 18,4 Proc. Hg.), was darauf hinweist, daſs, wie Hydrate in Lösungen, Amalgame in Quecksilber aufgelöst sein können.

A. Scheurer-Kestner (1) hat Seine (2) früheren Beobachtungen, daſs die Löslichkeit des Platins in Schwefelsäure mit der Concentration wächst, an der noch bedeutend gröſseren Löslichkeit des Platins in rauchender Schwefelsäure bestätigt gefunden. Bei der Darstellung derselben aus dem Natriumbisulfat in einer mit Platin ausgekleideten Retorte ging für ein kg Nordhäuser Schwefelsäure ein g Platin in Lösung.

S. E. Phillips (3) hat eine Studie über die *Platinammoniumverbindungen* veröffentlicht. Die Abhandlung enthält eine Kritik der jetzt gebräuchlichen Auffassungsweise derselben und stellt dieselbe in Parallele mit den Alkaloïden. Ein kurzes Referat läſst sich jedoch über diese neuen Ansichten nicht geben.

E. v. Meyer (4) hat durch Zersetzung des Platinsalmiaks mit Kalilauge eine Reihe stickstoffhaltiger Platinverbindungen

(1) Compt. rend. **86**, 1082. — (2) JB. f. 1876, 1090. — (3) Chem. News **37**, 209 u. 231. — (4) J. pr. Chem. [2] **18**, 305.

erhalten, welche Er wegen ihrer Explosivität beim Erhitzen unter dem Namen *Knallplatine* zusammenfaſst und welche alle darin übereinstimmen, daſs sie Platin und Stickstoff in dem Atomverhältniſs 1 : 1 enthalten. Zu ihrer Darstellung werden abgewogene Mengen von Platinsalmiak mit wenig Wasser angerührt und in der Siedhitze durch eine Kalilauge von bestimmtem Gehalt zersetzt, wobei die mehr oder weniger rasche Art des Zusetzens derselben von Einfluſs auf die Zusammensetzung der entstehenden Körper ist. Das Hauptproduct der Zersetzung scheidet sich nach dem Erkalten als gelbes, in Wasser und verdünnter Essigsäure kaum lösliches Pulver ab, welches durch mehrfache Behandlung mit kochendem und anfänglich mit Essigsäure angesäuertem Wasser gereinigt wird. Wird der Platinsalmiak mit einer ungenügenden Menge Kalilauge tropfenweise zersetzt, so wird ein Knallplatin von der empirischen Zusammensetzung PtO_3NH_6Cl erhalten, dessen Formel aber wahrscheinlich vier mal so groſs anzunehmen ist, und das Er deshalb als Tetrachlorknallplatin bezeichnet. Viel leichter als wie diese Verbindung lassen sich jedoch chlorärmere Verbindungen erhalten, über deren Entstehungsweise folgende Gleichungen Rechenschaft geben:

I. $Pt_4O_{12}N_4H_{24}Cl_4 + KOH = KCl + Pt_4O_{12}(OH)N_4H_{24}Cl_3$
Tetrachlorknallplatin — Trichloroxyknallplatin.

II. $Pt_4O_{12}N_4H_{24}Cl_4 + 2\,KOH = 2\,KCl + Pt_4O_{12}N_4H_{22}Cl_2 + 2\,H_2O$
Dichlorknallplatin.

III. $Pt_4O_{12}N_4H_{24}Cl_4 + 3\,KOH = 3\,KCl + Pt_4O_{12}(OH)N_4H_{22}Cl + 2\,H_2O$
Chloroxyknallplatin.

Tetrachlorknallplatin $Pt_4O_{12}N_4H_{24}Cl_4$, die Verbindung ist sehr schwer rein zu erhalten; ist ein schwacher Ueberschuſs von Alkali zugegen, so bilden sich leicht Knallplatine von geringerem Chlorgehalt. Auch durch Ammoniak werden Chloratome herausgenommen, zwei werden hierbei leicht, das dritte schwieriger eliminirt, während das vierte fest gebunden bleibt. Die durch Ammoniak entstehenden Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, daſs sie beim Erhitzen noch heftiger explodiren als das ursprüngliche Knallplatin. Bemerkenswerth ist auch das Ver-

halten des Tetrachlorknallplatins gegen Oxalsäure, die bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure und gelindem Erwärmen unter lebhafter Kohlensäurentwicklung zersetzt wird.' *Trichloroxyknallplatin* $Pt_4O_{12}N_4H_{24}Cl_3(OH)$, scheint sich besonders leicht zu bilden, wenn Platinsalmiak mit ungenügenden Mengen Kalilauge 4,5 bis 5 Mol. KOH zersetzt wird und zwar so, dafs das Alkali ziemlich schnell hinzugefügt wird. Beim Erhitzen auf 150° verliert es $3H_2O$, beim stärkeren Erhitzen findet totale Zersetzung unter Explosion statt. Ammoniak entzieht demselben Chlor, doch erstreckt sich die Einwirkung nur auf zwei Atome. Oxalsäure reducirt es in ähnlicher Weise wie die erstere Verbindung. Im Wasserstoffgas gelinde erwärmt, wird es unter heftiger Reaction und Wasserbildung zersetzt, ein Theil des Stickstoffs entweicht als Gas, ein anderer wird als Ammoniak resp. Salmiak gewonnen, so dafs es scheint, als ob nicht alle Stickstoffatome in derselben Weise gebunden seien, was auch noch durch das Verhalten gegen Salzsäure bestätigt wird. *Dichlorknallplatin* $Pt_4O_{12}N_4H_{22}Cl_2$, bildet sich wenn Platinsalmiak mit Kalilauge in mäfsigen Portionen erhitzt wird. Es verhält sich dem vorigen Salz sehr ähnlich, durch Erhitzen auf 145° werden $3H_2O$ ausgetrieben, bei stärkerem Erhitzen tritt Explosion ein. Beim Erwärmen mit Oxalsäure tritt reichliche Kohlensäureentwicklung, beim Erhitzen im Wasserstoff, Bildung von Wasser und Ammoniak ein; der in dieser Form aufgetretene Stickstoff scheint genau $^3/_4$ des gesammten Stickstoffs auszumachen. Auch nascirender Wasserstoff mit Zink und Schwefelsäure entwickelt reducirt es vollständig. Wird schweflige Säure in Wasser geleitet, worin dasselbe suspendirt ist, so löst es sich vollständig, und auf Zusatz von reinem Natriumcarbonat gewinnt man das schwer lösliche, von Birnbaum (1) beschriebene, in Nadeln krystallisirende Doppelsalz $(PtSO_3 . 3Na_2SO_3)_2 + 3H_2O$. *Chloroxyknallplatin* $Pt_4O_{12}N_4H_{22}Cl(OH)$, wurde erhalten durch so langes Erhitzen von Platinsalmiak mit 4,7 Mol. Kalihydrat,

(1) JB. f. 1866, 269.

welche auf einmal zugesetzt waren, bis keine Spur von Ammoniak mehr entwich. Die Verbindung verliert beim Erhitzen auf 152° 4 Mol. Wasser; von Oxalsäure wird sie merkwürdigerweise fast gar nicht angegriffen; die Einwirkung des Wasserstoffs verläuft jedoch wie bei den anderen Knallplatinen, nur werden bloſs zwei N-Atome als Ammoniak frei gemacht. Auſser diesen Verbindungen, aus deren Bildung Er den Schluſs zieht, daſs in dem Platinsalmiak die beiden Mol. NH_4Cl nicht in der gleichen Weise gebunden seien, scheinen auch noch andere Verbindungen möglich zu sein. So erhielt Er einmal bei der Darstellung des Trichloroxyknallplatins eine stark gelbe Lösung, welche nach Zusatz von wenig Kalihydrat längere Zeit zum Sieden erhitzt, einen tief chocoladebraunen Niederschlag gab, welcher nach dem Auskochen mit verdünnter Essigsäure und Wasser einer Verbindung von der Formel $Pt_3O_8N_8H_{14}Cl$ entsprach. Versuche, die Constitution dieser eigenthümlichen Verbindungen aufzuhellen, ergaben kein befriedigendes Resultat. Bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Platinmethylammoniumchlorid wurden dunkel gefärbte Niederschläge erhalten, von denen einer, ein hartes dunkles Pulver, Stickstoff und Platin im Verhältniſs 1 : 1 und bei Annahme von 4 Pt 2 Cl enthielt. Gleichfalls ohne Resultat waren auch die Versuche, welche über die Zersetzung des Platinchlorür-Chlorammoniums $[PtCl_2(NH_3Cl)_2]$ durch Kalihydrat angestellt wurden. Erwähnenswerth ist noch das Verhalten des *Platinoxydhydrats* gegen Ammoniak; wird dasselbe mit wässerigem Ammoniak erwärmt oder in Ammoniak erhitzt, so nimmt es eine kleine Menge (0,57 Proc.) Ammoniak auf, wodurch es sich in seinem Verhalten so verändert, daſs es im Wasserstoff nicht mehr erglüht, während dieſs bei dem ursprünglichen Platinoxydhydrat der Fall ist.

L. F. Nilson (1) hat die bei Seinen (2) weiteren Untersuchungen über die *Platojodonitrite* erhaltenen Resultate mitgetheilt. Die Salze lassen sich meistens durch doppelte Zer-

(1) Ber. 1878, 879. — (2) JB. f. 1877, 313.

setzung des Baryumplatojodonitrits mit den Sulfaten anderer Metalle erhalten. Nur die Silber-, Blei- und Quecksilberverbindungen werden durch Fällen der Baryumsalzlösung mit den betreffenden Nitraten, die Calcium- und Strontiumverbindung direct durch Einwirkung von Jod und Alkohol auf die Platonitrite dargestellt. Die Silber-, Thallium-, Blei- und Hydrargyroverbindungen sind in Wasser unlöslich, die übrigen sind löslich und lassen sich häufig in schönen Krystallen erhalten, nur das Silbersalz ist völlig amorph. Die Salzlösungen der positiveren Metalle können selbst bei 100° ohne Zersetzung eingedampft werden. Die Lösungen der schwächeren Basen zersetzen sich dagegen unter Entwicklung von salpetriger Säure und Abscheidung von Platinjodür, es ist daher in allen Fällen besser, die Salze durch Abdampfen im Vacuum über Schwefelsäure krystallisiren zu lassen; einige wie die Chrom- und Thoriumverbindung lassen sich überhaupt nicht in fester Form erhalten. Das Kupfersalz scheidet fortwährend einen schwarzen amorphen Körper aus und ist deshalb auch nicht in reinem Zustand zu gewinnen; auch die Salze der selteneren Erdmetalle sind geneigt zu zerfallen. Versetzt man die Lösung des Baryumplatojodonitrits mit Quecksilberchlorid, so fällt alles Jod als Quecksilberjodid nieder und das Filtrat liefert beim Abdampfen kleine gelbe noch nicht näher untersuchte Krystalle, wahrscheinlich von einem *Baryumplatochloronitrit*. In fester Form sind manche Salze sehr beständig und verlieren bei höherer Temperatur nur ihr Krystallwasser, andere werden hierbei in Nitrit und Platinjodür, noch andere, deren Nitrite nicht existiren können, in salpetrige Säure und freies Jod vollkommen zerlegt. Beim Aufbewahren im Licht erleiden manche Salze eine oberflächliche Schwärzung. Dargestellt und näher untersucht sind folgende:

I. Salze mit einwerthigen Metallen:

Kaliumplatojodonitrit $K_2N_2O_4J_2Pt + 2\,H_2O$;

Rubidiumplatojodonitrit $Rb_2N_2O_4J_2Pt + 2\,H_2O$,
glänzende luftbeständige Tafeln.

Cäsiumplatojodonitrit $Cs_2N_2O_4J_2Pt + 2\,H_2O$,
lebhaft glänzende vierseitige luftbeständige Säulen in Wasser verhältnißmäßig schwer löslich.

Ammoniumplatojodonitrit $(NH_4)_2N_2O_4J_2Pt + 2\ H_2O$,
große glänzende Tafeln.

Thalliumplatojodonitrit $Tl_2N_2O_4J_2Pt$,
schwerer gelber krystallinischer Niederschlag.

Natriumplatojodonitrit $Na_2N_2O_4J_2Pt + 4\ H_2O$,
große vierseitige schiefe glänzende luftbeständige Säulen.

Lithiumplatojodonitrit $Li_2N_2O_4J_2Pt + 6\ H_2O$,
lange glänzende etwas zerfließliche Prismen.

Silberplatojodonitrit $Ag_2N_2O_4J_2Pt$,
sehr unbeständiger unter Bildung von Jodsilber zersetzbarer Niederschlag.

II. Salze mit zweiwerthigen Metallen :

Calciumplatojodonitrit $CaN_2O_4J_2Pt + 6\ H_2O$,
lange vierseitige glänzende luftbeständige Prismen.

Strontiumplatojodonitrit $SrN_2O_4J_2Pt + 8\ H_2O$,
große glänzende vierseitige Säulen und Tafeln.

Baryumplatojodonitrit $BaN_2O_4J_2Pt + 4\ H_2O$,
wurde schon früher beschrieben.

Bleiplatojodonitrit $PbN_2O_4J_2Pt + Pb(OH)_2$,
undeutlich krystallinischer unlöslicher Niederschlag.

Magnesiumplatojodonitrit $MgN_2O_4J_2Pt + 8\ H_2O$,
große dünne glänzende vierseitige Tafeln.

Manganplatojodonitrit $MnN_2O_4J_2Pt + 8\ H_2O$,
dünne sechsseitige glänzende Tafeln.

Kobaltplatojodonitrit $CoN_2O_4J_2Pt + 8\ H_2O$,
dünne schmutzig-gelbe vierseitige luftbeständige Prismen.

Nickelplatojodonitrit $NiN_2O_4J_2Pt + 8\ H_2O$,
schön grüne vierseitige Prismen.

Ferroplatojodonitrit $FeN_2O_4J_2Pt + 8\ H_2O$,
schöne kleine grünlich-gelbe schiefe vierseitige Säulen.

Kupferplatojodonitrit läßt sich nicht rein erhalten, wahrscheinlich grüne vierseitige Prismen.

Zinkplatojodonitrit $ZnN_2O_4J_2Pt + 8\ H_2O$,
kleine dünne vierseitige luftbeständige Prismen.

Cadmiumplatojodonitrit $CdN_2O_4J_2Pt + 2\ H_2O$,
lebhaft gelbe glänzende dreiseitig zugespitzte Krystalle.

Hydrargyroplatojodonitrit $Hg_2N_2O_4J_2Pt + Hg_2O + 9\ H_2O$,
unlöslich dunkelbrauner undeutlich krystallinischer Niederschlag.

III. Salze von sechswerthigen Metallen :

Berylliumplatojodonitrit $Be_2(N_2O_4J_2Pt)_3 + 18\ H_2O$ (Be = 13,8),
kleine vierseitige gelbe Tafeln.

Aluminiumplatojodonitrit	$Al_2(N_2O_4J_2Pt)_3 + 27 H_2O$,
kleine gelbe Nadeln.	
Ferriplatojodonitrit	$Fe_2(N_2O_4J_2Pt)_3 + 6 H_2O$,
äufserst feine gelblich-grüne Nadeln.	
Yttriumplatojodonitrit	$Y_2(N_2O_4J_2Pt)_3 + 27 H_2O$,
gelblich-grüne zerfliefsliche Krystallmasse.	
Erbiumplatojodonitrit	$Er_2(N_2O_4J_2Pt)_3 + 18 H_2O$.
Cerplatojodonitrit	$Ce_2(N_2O_4J_2Pt)_3 + 18 H_2O$.
Lanthanplatojodonitrit	$La_2(N_2O_4J_2Pt)_3 + 24 H_2O$.
Didymplatojodonitrit	$Di_2(N_2O_4J_2Pt)_3 + 24 H_2O$,

sind gleichfalls gelblich-grüne zerfliefsliche Krystallmassen.

D. Cochin (1) hat durch Zusammenschmelzen von Platinchlorür $PtCl_2$ mit Phosphorplatinchlorür PCl_3PtCl_2 (2) ein *Diplatinophosphorchlorür* PCl_3, $2 PtCl_2$ dargestellt. Man beobachtet hierbei eine beträchtliche Erhöhung der Temperatur, auch verdickt sich die Masse und wird beinahe fest gegen Ende der Operation. Der Körper löst sich in Alkohol unter Bildung des Aethers $P(OC_2H_5)_3 . 2 PtCl_2$. Die tiefrothe Lösung desselben giebt mit Wasser und Aether keinen Niederschlag, aber mit Anilin, Toluidin u. a. findet eine Einwirkung statt. Die Mischung im Wasserbad erhitzt, scheidet beim Erkalten gelbliche oder grünliche Krystalle aus, welche phosphorfrei sind und aus einer Doppelverbindung des Platinchlorürs mit Anilin resp. Toluidin $PtCl_2$, $2 C_6H_7N$ resp. $PtCl_2$, $2 C_7H_9N$ bestehen. Die von den Krystallen befreite Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Wasser einen reichlichen krystallinischen Niederschlag, welcher aus der Verbindung $P(OC_2H_5)_3$, $Pt(C_6H_5NH)_2$, 2 HCl resp. $P(OC_2H_5)_3$, $Pt(C_7H_7NH)_2$, 2 HCl besteht. Er hat ferner versucht das Anilin und Toluidin mit dem aus dem Diphosphorplatinchlorid entstehenden Methyl- oder Aethyläther $P_2(OC_2H_5)_6$, $PtCl_2$ zu verbinden und dabei folgende krystallisirte Körper erhalten :

$P_2(OC_2H_5)_6$, $Pt(C_6H_5NH)_2$, 2 HCl;
$P_2(OC_2H_5)_6$, $Pt(C_7H_7NH)_2$, 2 HCl; $P_2(OCH_3)_6$, $Pt(C_6H_5NH)_2$, 2 HCl;
$P_2(OCH_3)_6$, $Pt(C_7H_7NH)_2$, 2 HCl (3).

(1) Compt. rend. 86, 1402. — (2) JB. f. 1870, 384. — (3) Vgl. auch JB. f. 1876, 298.

H. St.-Claire Deville und H. Debray (1) haben eine neue *Palladiumverbindung* dargestellt. Wenn man eine Lösung von Palladiumchlorür $PdCl_2$ bei Gegenwart von Chlorammonium mit starker Salpetersäure behandelt, so scheidet sich ein schön rother krystallinischer Niederschlag von Palladiumchlorid-Chlorammonium $PdCl_4, 2NH_4Cl$ aus, welcher wie die entsprechenden Verbindungen des Platins und Iridiums schwer löslich ist. Sie glaubten daher durch Behandlung gewisser Mutterlaugen, welche vorzugsweise das Chlorid des Dipalladamins $(NH_3)_4PdCl_2$ enthielten, mit Königswasser und einem Ueberschuſs von Salmiak das Metall in Form des oben erwähnten Doppelsalzes ausfällen zu können, erhielten jedoch statt dessen einen röthlich schwarzen Niederschlag, der durch seine Farbe und geringe Löslichkeit an das Iridiumchlorür-Chlorammonium $IrCl_2 . NH_4Cl$ erinnert, aber aus einem neuen *Palladaminchlorid* $PdCl_3 . 2NH_3$ besteht. Derselbe läſst sich ferner leicht aus dem gelben schwer löslichen Palladaminchlorid $(NH_3)_2PdCl_2$ durch Behandlung mit Chlor erhalten :

$$2\,Pd(NH_3)_2Cl_2 + Cl_2 = 2\,Pd(NH_3)_2Cl_3,$$

wie denn auch die erste Einwirkung des Königswassers auf die Lösung des Dipalladaminchlorids in Bildung des gelben Palladaminchlorids besteht. Durch Wärme wird dieses neue Sesquichlorid leicht zerstört; es schmilzt zuerst und zersetzt sich lebhaft in Chlorwasserstoff, Chlorammonium und Stickstoff, welcher gleichzeitig mit etwas Chlor entweicht; auch beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter lebhafter Entwicklung von Stickstoff. Das Palladium wird in Chlorür übergeführt, welches in Verbindung mit einem Theil des Ammoniaks in Lösung bleibt.

C. Seubert (2) hat aus der genauen Analyse des Iridiumammoniumchlorids und des Iridiumkaliumchlorids für das Atomgewicht des *Iridiums* den Werth 193,74 (wenn H = 1) abgeleitet.

Derselbe (3) hat über einige *Doppelsalze des Iridiums mit Alkalisulfiten* Mittheilung gemacht. Bei der Trennung des

(1) Compt. rend. 86, 926. — (2) Ber. 1878, 1767. — (3) Ber. 1878, 1761.

Iridiums vom Rhodium mittelst Natriumsulfit erhält man Doppelsalze des Iridiums mit demselben in Form mehr oder weniger voluminöser weifsgelber Niederschläge. In einem der zur Ausfällung benützten Kolben schieden sich weifsgelbe atlasglänzende Schüppchen von der Zusammensetzung $IrSO_3, 3Na_2SO_3 + 10H_2O$ ab, welche sich von dem gröfstentheils entstehenden amorphen Niederschlag durch Abschlemmen trennen lassen; in einem anderen Kolben bestand der Niederschlag vorwiegend aus breiten weifsen Nadeln von der Zusammensetzung $IrH_2(SO_3)_2$, $3 Na_2SO_3 + 4 H_2O$. Ein drittes Salz endlich schied sich in Form sternförmig gruppirter sehr dünner Nadeln an den Wänden des Glasballons aus. Es besafs die Zusammensetzung $IrH_2(SO_3)_2$, $3 Na_2SO_3 + 10 H_2O$. Sämmtliche Salze sind in kaltem Wasser nur unerheblich löslich, in heifsem reichlicher aber nicht ohne Zersetzung, sie reagiren sauer; in Säuren lösen sie sich unter Entwicklung von schwefliger Säure, durch oxydirende Körper geht die helle Farbe der Lösung in Grün, dann in Blau über. Alkalien und Chloralkalien fällen weifse Niederschläge, die alles Iridium enthalten, ebenso verhält sich Silbernitrat. Beim Erhitzen färben sie sich dunkler unter Entweichen von schwefliger Säure; beim Glühen hinterbleibt ein Skelett von schwarzem Iridium und schwefels. Natron. Er hat ferner Versuche angestellt um zu erfahren, ob die bei der Einwirkung von schwefligs. Salzen auf Iridiumlösung entstehende vorübergehende Rothfärbung von einem Zwischenproduct herrühre und zu diesem Ende schweflige Säure auf Iridiumsalmiak einwirken lassen. Es wurde hierbei ein moosgrünes Pulver erhalten, das in Wasser gelöst, bei starker Concentration zuerst braunrothe Nadeln des schon von Claus (1) beschriebenen Iridiumammoniumsesquichlorids Ir_2Cl_6, $6 NH_4Cl + 3 H_2D$, später bei starker Abkühlung schön orangerothe glänzende ungemein leicht lösliche, aber nicht zerfliefsliche, sauer reagirende Krystalle absetzt, welche die Zusammensetzung $IrCl_2$, SO_3H_2

(1) JB. f. 1858, 210.

$+ 4 NH_4Cl$ besitzen. Es ist eine Säure, macht aus Alkalicarbonaten die Kohlensäure frei und giebt damit rothe sehr unbeständige Salze, welche schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade ihre Krystallisationsfähigkeit vollkommen verlieren und aus ihrer Lösung auf Zusatz von Weingeist als schweres dunkelrothes Oel abgeschieden werden, das beim Behandeln mit absolutem Alkohol zu einer ziegelrothen Masse erstarrt. Das Kaliumsalz ist zusammengesetzt: $IrCl_2$, $SO_3K_2 + 2 NH_4Cl + 4 H_2O$; das Ammoniumsalz: $IrCl_2$, $SO_3(NH_4)_2 + 2 NH_4Cl + 4 H_2O$.

S. Kern (1) hat die Reactionen des *Davyums* noch einmal sorgfältig wiederholt und Seine (2) früheren Angaben bestätigt gefunden. Da jedoch die Menge desselben in den Platinerzen gewöhnlich nur 0,0008 bis 0,001 Proc. beträgt, so ist die bis jetzt erhaltene Menge noch zu gering um ausführlichere Untersuchungen damit anzustellen.

(1) Chem. News **37**, 65. — (2) JB. f. 1877, 316.



Organische Chemie.

Allgemeines.

A. Etard (1) untersuchte die Einwirkung von *Chromoxychlorid* auf verschiedene *organische Verbindungen*. *Bromtoluol* (unreines) wurde durch dasselbe in *Parabrombenzoësäure* verwandelt; es scheint also nur das Parabromtoluol angegriffen zu werden. Aus *Nitrotoluol* wurde *Methylnitrochinon* gebildet, aus *Anethol* (in 10 Thln. Schwefelkohlenstoff gelöst) *Anisaldehyd*, aus *Cymol* in gleicher Weise eine Verbindung $C_{10}H_{14}, 2\,CrO_2Cl_2$, die bei der Destillation unter Bildung von Chloriden sich zersetzte, durch Wasser dagegen in *Isocuminsäurealdehydhydrat* $C_{10}H_{12}O$, H_2O verwandelt wurde. Letzteres schmilzt bei 80°, bei höherer Temperatur geht es unter Wasserverlust in den flüssigen Aldehyd über.

E. Pollacci (2) weist die *reducirende Eigenschaft organischer Verbindungen* mittelst einer Suspension frisch gefällten Eisenoxydhydrats in Natronlauge nach. Nach G. Mazzara (2) hat speciell für *Glykose* diese Reaction nichts charakteristisches, Glykose reducirt in alkalischer Lösung auch Kaliumjodat.

(1) Compt. rend. 87, 989; vgl. JB. f. 1877, 326, 627. — (2) Ber. 1878, 1248 (Corresp.).

Nach R. Mayer (1) scheinen besonders diejenigen *Wasserstoffatome* einer *Hydroxylirung* durch *Oxydation* fähig, welche eine isolirte Stellung am Kohlenstoff einnehmen, mit anderen Worten: durch deren Hydroxylirung eine tertiäre Verbindung entsteht. Durch Kaliumpermanganat (22 g in 500 ccm) gelang es, *Isobuttersäure* (10 g in 200 ccm Natronlauge vom spec. Gewicht 1,25) in *Oxyisobuttersäure* überzuführen; ähnliche Beobachtungen haben auch W. v. Miller (2) und R. Mayer (3) mitgetheilt. — Das *isobutters. Zink* löst sich in kaltem Wasser bedeutend reichlicher als in warmem, das *normalbutters.* Zinksalz dagegen scheint zwischen 0° und 100° ein Löslichkeitsminimum zu besitzen.

Nach Fr. Landolph (4) verbindet sich *Fluorbor* mit *Acetonen, Aldehyden* und *Kohlenwasserstoffen* nach festen Verhältnissen; hierbei wird stets Wärme frei und die Absorption von Fluorbor ist gewöhnlich eine sehr lebhafte. — *Fluorboraceton* siedet bei 130 bis 140°, es ist eine orangegelbe Flüssigkeit, die mit grüner Flamme brennt; durch Wasser und beim Destilliren zersetzt es sich. Neben ihm bildet sich noch eine bei 160 bis 170° siedende Substanz. — *Fluorboräthylen* $C_2H_3BFl_2$ zersetzt sich mit Wasser, indem eine bei 10 bis 15° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit sich bildet, die vielleicht aus *Aethylfluorid* besteht.

A. Claus (5) hat Seine Untersuchungen über *Bildung* und *Zersetzung organischer Cyanide* ausführlicher veröffentlicht (6). Aus *Jodallyl* und *Cyankalium* war *Methylbernsteinsäure* erhalten worden; Claus beschreibt noch folgende Salze dieser Säure, welche Er gemeinschaftlich mit Hörmann untersuchte und die mit den Salzen der aus Weinsäure erhaltenen Säure verglichen und als identisch befunden wurden. Das *Bleisalz* bildet zugespitzte Nadeln oder Säulen; wasserfrei wird es als amorphes

(1) Ber. 1878, 1787. — (2) Dieser Bericht : Angelicasäure — (3) Dieser Bericht : Cuminsäure. — (4) Compt. rend. 86, 1463; vgl. JB. f. 1877, 324. — (5) Ann. Chem. 191, 33. — (6) JB. f. 1872, 323; f. 1873, 325, 570; f. 1875, 269, 541; f. 1876, 326, 535; f. 1877, 711, 716.

Pulver erhalten. Das *Kupfersalz* $CuC_5H_6O_4 + 2H_2O$ besteht aus einem blaugrünen Niederschlag, der durch Umsetzung von Kupfersulfat und methylbernsteins. Natrium dargestellt wurde. Bei der Einwirkung von *Cyankalium* auf *Trichloressigäther* in *alkoholischer Lösung* wird Kaliumchlorid, Kohlensäure, Ammoniak und Essigsäure gebildet, wenn Wasser zugegen ist; bei Abwesenheit von Wasser entstehen Chloroform und Kohlensäure. Die beste Methode zur Darstellung der *Crotaconsäure* (1) ist nach Claus und D. von Wasowicz die folgende: 2 Mol. *Cyankalium* werden in möglichst wenig Wasser gelöst, 1 Mol. *Chlorcrotonsäureäther* zugefügt und soviel Alkohol, daſs vollständige Lösung eintritt. Nach 24 Stunden wird die filtrirte dunkel gefärbt Lösung eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und die Lösung mit Aether versetzt. Durch Wiederholung dieser Operation erhält man reines *cyancrotons. Kalium* $C_4H_4(CN)O_2K$, welches kleine, weiſse harte Krystalle bildet. Das entsprechende *Silbersalz* $C_5H_4NO_2Ag$ ist ein weiſser, klumpiger, leicht zersetzlicher Niederschlag. Mit Kalilauge erwärmt gehen beide Salze in *crotacons. Kalium* unter Ammoniakentwicklung über. Zweckmäſsiger löst man das gereinigte Kalisalz in Salzsäure und schüttelt diese Lösung mit Aether aus, der beim Verdunsten saures *crotaconsaures Ammoniak* als nach und nach erstarrenden Syrup hinterläſst. Das feste Salz ist in Aether nicht mehr löslich; aus alkoholischer Lösung wird es durch Aether in Form seideglänzender Blättchen der Zusammensetzung $C_3H_4\begin{cases}CO_2NH_4\\CO_2H\end{cases}$ gefällt. Die *freie Säure* reinigt man am besten durch Dialyse ihrer wässerigen Lösung; sie krystallisirt beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung erst nach längerer Zeit; einmal krystallisirt, scheidet sie sich aus ihren Lösungen auch wieder so aus. Das saure *Kaliumsalz* $C_3H_4\begin{cases}CO_2K\\CO_2H\end{cases} + 2H_2O$ ist eine hygroskopische, gelbliche, krystallinische Masse; das neutrale *Kaliumsalz* $C_3H_4\begin{cases}CO_2K\\CO_2K\end{cases} + H_2O$ bildet zerflieſsliche, weiſs-

(1) JB. f. 1877, 716.

liche, harte Krystalle, die sich in verdünntem Alkohol schwer lösen. Das *Baryum*salz ist sehr schwer löslich, das *Calcium*salz löst sich leicht nur in heifsem, das *Magnesium*salz auch in kaltem Wasser. Das *Eisen*salz besteht aus einem gelbflockigen, das *Zink*salz aus einem weifsflockigen Niederschlag; beide sind in heifsem Wasser löslich. Das *Blei*salz $C_3H_4C_2O_4Pb$ und das *Silber*salz $C_3H_4C_2O_4Ag_2$ sind weifse, in Wasser nicht oder nur schwer lösliche Fällungen; das letztere färbt sich am Licht erst grün, dann schwarz. *Crotaconsäuremethyläther* ist eine hellgelbe, bittere Flüssigkeit, die bei 15° das spec. Gewicht 1,14 besitzt und nicht destillirbar ist. Bei 130 bis 140° zersetzt sich die *Crotaconsäure* unter Kohlensäureabspaltung. *Chlormaleïnsäureäther* siedet nach Claus bei 243 bis 245° und besitzt das spec. Gewicht 1,178 bei 20°. Auf die ausführliche Beschreibung der Reaction zwischen diesem Aether und Cyankalium, welche keine anderen als die schon früher (1) mitgetheilten Resultate lieferte, mufs verwiesen werden.

S. Gabriel und A. Michael (2) setzten ihre Untersuchungen über *Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Säureanhydride* (3) fort. Sie fanden, dafs der früher (4) beschriebene gelbe Körper C_9H_4O sehr wahrscheinlich *Tribenzoylenbenzol* $C_6(C_6H_4CO)_3$ sei; er nimmt weder Wasserstoff noch Brom auf, schmilzt noch nicht bei 450° und wird auch durch heifse Kalilauge nicht angegriffen. Schmelzendes Kali dagegen verwandelt ihn in *Phenenyltribenzoësäure* $C_6H_3(C_6H_4CO_2H)_3$. Die aus der Schmelze abgeschiedene Säure wird in das Ammoniaksalz verwandelt und dieses mit Alkohol ausgezogen; nach häufiger Wiederholung dieser Operation mit dem Rückstand scheidet man die Phenenyltribenzoësäure durch Salzsäure ab und krystallisirt sie aus Alkohol oder Eisessig um, indem man die Lösungen mit heifsem Wasser versetzt; so erhalten, bildet die Phenenyltribenzoësäure in Alkohol, Eisessig und Aether leicht lösliche Prismen, welche bei 259 bis 261° schmelzen, bei

(1) JB. f. 1877, 711. — (2) Ber. 1878, 1007, 1679. — (3) JB. f. 1877, 660. — (4) JB. f. 1877, 661.

147° theilweise verkohlen und welche sich in Benzol und Schwefelkohlenstoff nur schwer lösen. Das *Silbersalz* besitzt die Zusammensetzung $C_{27}H_{15}O_6Ag_3$. Durch nascirenden Wasserstoff wird die Säure nicht verändert; bei der Destillation über glühendem Kali liefert sie *Triphenylbenzol* (1). — Durch Erhitzen auf 100° von *Acetophenoncarbonsäure* (2 Thl.), *Brom* (2 Thl.) und *Eisessig* (40 Thl.) entsteht *Brommethylenphtalyl (Brommethylenphenylenketon)* $C_6H_4(CO)_2CHBr$ neben geringen Mengen eines in Alkohol leicht löslichen Körpers, welcher durch Kochen mit Wasser von flüchtigen, hautreizenden Oelen gereinigt werden kann und welcher aus heifsem Wasser als weifses Krystallpulver, aus Alkohol in gelblichen zugespitzten Nadeln vom Schmelzpunkt 145 bis 146° und von wahrscheinlich der Constitution $C_6H_4\langle{CO.CH_2 \atop CO.O}$ erhalten wird. Diese Nadeln sublimiren schon bei 100°; bei höherer Temperatur zersetzen sie sich. *Brommethylenphtalyl* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, bei 132 bis 133° schmelzenden Nadeln, die sich in Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht lösen. Durch nascirenden Wasserstoff wird kein Brom eliminirt; beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wurde *Orthoäthylbenzoësäure* gebildet, durch heifse Alkalien weitergehende Zersetzung veranlafst. — *Brommethylenphtalyldibromür*, durch Erhitzen der in Chloroform gelösten Componenten auf 100° erhalten, bildet glasglänzende rhomboëderartige Krystalle, die bei 117,5 bis 118,5° schmelzen und in heifsem Alkohol, in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Chloroform leicht löslich sind. — *Phtalylpropionsäure* (2) $C_6H_4(CO_2)_2C_2H_3CO_2H$ entsteht durch Erhitzen von *Phtalsäureanhydrid* (1 Thl.), *Propionsäureanhydrid* (2 Thl.) und propions. Natrium (0,2 Thl.); schon nach kurzer Zeit beginnt die Krystallbildung; nur wenn freie Propionsäure vorhanden war, bleibt die Masse flüssig. Das Reactionsproduct wird in heifsem Eisessig gelöst; die Säure krystallisirt aus diesem in zu kugeligen Aggre-

(1) JB. f. 1873, 490; f. 1874, 449. — (2) Vgl. S. 325.

gaten vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 245 bis 248°. Das *Silbersalz* $C_{11}H_7AgO_4$ ist weifs und feinpulverig. — Wird die Lösung der Säure in heifsem Ammoniak mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich in irrisirenden Blättchen *Phtalylpropionamid* $C_{11}H_7O_3NH_2$ aus; dasselbe schmilzt bei 193 bis 195°. Bei längerem Erhitzen mit Alkalien spaltet sich die Säure in Kohlensäure und *Propiophenoncarbonsäure* $C_2H_5COC_6H_4CO_2H$, welche aus Alkohol in feinen bei 91 bis 92° schmelzenden Nadeln erhalten wird, in Wasser und Aether leicht löslich ist und deren in Wasser lösliches *Silbersalz* $C_{10}H_9O_3Ag$ lange Nadeln bildet. — Wird Phtalylpropionsäure (1 Thl.) mit Jodwasserstoffsäure (10 Thl. bei 127° siedender) und rothem Phosphor (1 Thl.) 6 Stunden hindurch auf 200° erhitzt, so entsteht *Orthopropylbenzoësäure* $C_2H_5CH_2C_6H_4CO_2H$. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus Alkohol in Schuppen und Blättchen, die bei 150° schmelzen. — Durch Erhitzen gleicher Gewichtstheile von *Phenylessigsäure mit Phtalsäureanhydrid*, zweckmäfsig unter Zusatz etwa $^1/_5$ Thl. trockenen Natriumacetats, wird unter Entwicklung von Kohlensäure *Benzylidenphtalyl (Benzylidenphenylendiketon)* erhalten. Dieses letztere $C_6H_4(CO)_2CHC_6H_5$ bleibt zurück, wenn die Reactionsmasse mehrmals mit heifsem Wasser und heifser Ammoniaklösung extrahirt wird; durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, bildet die Verbindung lange dicke Prismen, die bei 98 bis 99° schmelzen; der Erstarrungspunkt liegt bei 75°. Sie löst sich leicht in heifsem Alkohol; beim Erhitzen mit nicht zu concentrirter Kalilauge wird diese mit *Methylanthrachinon* isomere Substanz in *Orthodesoxybenzoïncarbonsäure* $C_6H_4\begin{cases}COCH_2C_6H_5\\COOH\end{cases} + H_2O$ verwandelt. Diese, durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, krystallisirt in langen glänzenden zugespitzten Prismen, die bei 74 bis 75° schmelzen und welche schon bei 50° in die sehr langsam erstarrende wasserfreie Säure übergehen. Das *Silbersalz* besitzt die Formel $C_{16}H_{13}AgO_4$; es ist ein weifser, undeutlich krystallinischer, leicht zersetzlicher Niederschlag. Durch zwölfstündiges Erhitzen mit

überschüssigem Ammoniak verwandelt sich die Säure in ein Harz und eine stickstoffhaltige krystallinische Verbindung, wahrscheinlich der Constitution :

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C-CH_2C_6H_5\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle N ,$$

welche von heifser concentrirter Kalilauge nicht verändert wird und aus Alkohol in hellgelben bei 182 bis 183° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Durch dreistündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (6 Thl. bei 127° siedender) und rothem Phosphor (1/2 Thl.) geht die Säure (1 Thl.) in *Orthodibenzylcarbonsäure* über $C_6H_4\begin{cases}CH_2CH_2C_6H_5\\ COOH\end{cases}$, die aus Alkohol in schiffförmigen Tafeln krystallisirt; sie ist in Wasser unlöslich und besitzt nur schwach saure Eigenschaften; das *Silbersalz*, ein weifser in Wasser unlöslicher Niederschlag, liefert beim Erhitzen *Dibenzyl*. — In alkalischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, geht Orthodesoxybenzoïncarbonsäure in das *Anhydrid* der *Orthotoluylenhydratcarbonsäure* über :

$$C_6H_4\begin{cases}CH-CH_2 \,.\, C_6H_5\\ \quad\quad >O\\ CO\end{cases} ,$$

einen in Alkohol und Aether leicht, in kalten Alkalien und heifsem Wasser nur schwer löslichen Körper, der in Nadeln vom Schmelzpunkt 56 bis 57° krystallisirt. Aus der Reactionsflüssigkeit wird durch Zusatz von Säuren diese Verbindung als langsam erstarrendes Oel erhalten. Ferner (1) beschrieben Gabriel und Michael noch folgende *Derivate* der *Phtalylpropionsäure* (2). Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt liefert diese Säure unter Entwicklung von Kohlensäure eine Verbindung der Formel $C_{20}O_3H_{14}$, welche wahrscheinlich aus intermediär entstandenem *Phtalyläthyliden* nach folgender Gleichung sich bildet :

$$2\,CO\begin{Bmatrix}C_6H_4\\ C_2H_4\end{Bmatrix}CO - H_2O = CO\begin{Bmatrix}C_6H_4\\ C_2H_4\end{Bmatrix}C : C_2H_2\begin{Bmatrix}CO\\ CO\end{Bmatrix}C_6H_4.$$

(1) Ber. 1878, 1679. — (2) Vgl. S. 323.

Das in Wasser gegossene Reactionsproduct wird nach dem Auskochen mit verdünntem Weingeist aus Alkohol umkrystallisirt; so erhält man atlasglänzende Nadeln, die bei 235 bis 237° schmelzen. Bei 450° verkohlt diese Verbindung zum Theil. — Durch Natriumamalgam wird die *Phtalylpropionsäure* in alkalischer Lösung in ein *Anhydrid* der *Benzhydrylpropioncarbonsäure* :

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH \\ CO \end{matrix}\right\rangle O \quad .\,C_2H_4COOH$$

verwandelt, wahrscheinlich unter verhergehender Bildung von *Benzoylpropioncarbonsäure*. Die durch Versetzen der Reactionsflüssigkeit mit Salzsäure erhaltenen Krystalle erweichen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 135° und schmelzen bei 140°; das *Silber*salz ist eine weiſse, krystallinische Fällung; die freie Säure treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus. Kocht man diese Säure mit Barytwasser und fällt man die von überschüssigem Baryt befreite Lösung mit Alkohol, so erhält man *benzhydrylpropionsaures Baryum* $C_6H_4\begin{matrix} CH(OH)C_2H_4COO \\ COO \end{matrix}\Big\}Ba$. — Durch 15stündiges Erhitzen auf 250° von *Phtalsäureanhydrid* (10 Thl.), *Isobuttersäure* (10 Thl.) und trockenem *Natriumacetat* (3 Thl.) entsteht neben Kohlensäure eine Verbindung $C_{11}H_{10}O_2$, welche aus dem mit heiſsem Wasser behandelten Reactionsproduct durch 25 procentige heiſse Essigsäure sich ausziehen läſst. Diese Verbindung stellt hellgelbe Nadeln dar, die bei 96° schmelzen und in heiſsem Wasser sich fast nicht, in heiſsem Alkohol oder Eisessig sich sehr leicht lösen. Durch Kalilauge wird dieselbe nur bei Temperaturen über 100° angegriffen. — Aus Phtalsäureanhydrid, Toluol und wasserentziehenden Mitteln konnte bei Digestion in offenen Gefäſsen *Benzylidenphtalyl* nicht erhalten werden. — Auf kritische Bemerkungen bezüglich der Interpretation der Einwirkung von *Isobuttersäureanhydrid* auf *Furfurol* (1) muſs verwiesen werden; hier sei nur bemerkt, daſs Gabriel

(1) JB. f. 1877, 610.

und Michael vermuthen, der Aldehydrest nehme gegen die Carboxylgruppe eine möglichst nahe Stellung ein.

O. Loew (1) hat einige organische Körper gegen *Kupferoxyd-Ammoniak* reagiren lassen, wobei, wie bei anorganischen Körpern (2), eine Oxydation eintritt. — *Harnsäure* zerfällt bei Gegenwart von Kali dadurch in Harnstoff und Oxalsäure, *Kreatin* liefert neben Oxalsäure wahrscheinlich Methylguanidin; *Glycocoll* und *Asparagin* bilden Oxalsäure und Kohlensäure. — *Eiweifs* wird ebenfalls angegriffen, doch konnte in den Oxydationsproducten neben Schwefelsäure nur Oxalsäure und kein Harnstoff nachgewiesen werden.

Nach W. Zorn (3) scheidet sich beim Versetzen einer *Chlorammonium*lösung mit *Nitrosylsilber* sofort Chlorsilber ab; aus der Lösung entwickeln sich schon bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Mengen von Gasen; beim Erwärmen findet stürmische Gasentbindung statt. Ganz ähnlich verhält sich eine Lösung von *Methylaminchlorhydrat* gegen Nitrosylsilber; *salzs. Anilin* und Nitrosylsilber wirken unter Bildung von *Azobenzol* auf einander ein. *Phenol* scheint in schwefelsaurer Lösung durch das Silbersalz in *Azophenol* verwandelt zu werden. — Versetzt man eine Lösung von *Acetessigester* in Natronlauge mit einer Lösung von Nitrosylnatrium und säuert mit Schwefelsäure an, so erhält man als Reactionsproduct ein leichtes, gelbes Oel von eigenthümlichem Geruch.

A. Ladenburg (4) fand, dafs das Chlorhydrat eines *Orthodiamins*, wenn es mit einigen Tropfen Bittermandelöl wenige Minuten auf 100 bis 120° erwärmt wird, deutlich Salzsäure entwickelt; bei den Meta- und Paradiaminen ist dies nicht der Fall (5). Nach dieser Methode wurde *β-Naphtalindiamin* als Orthoverbindung erkannt; *α-Naphtalindiamin* ist dagegen keine Orthoverbindung; dasselbe gilt von dem *Toluylendiamin* (6), welches Beilstein und Kuhlberg (7) aus Orthotoluidin dar-

(1) J. pr. Chem. [2] 18, 298. — (2) Dieser JB. S. 286. — (3) Ber. 1878, 1217. — (4) Ber. 1878, 600. — (5) Dieser Bericht : *Aldehydine.* — (6) Ber. 1878, 1650. — (7) JB. f. 1871, 715.

stellten; als Nebenproduct entsteht bei dieser Darstellung in geringer Menge ein noch nicht näher untersuchtes Orthodiamin.

A. Pinner und Fr. Klein (1) stellten *Imidothioäther* dar, indem Sie Salzsäure in ein Gemisch gleicher Aequivalente irgend eines Nitrils und irgend eines Mercaptans leiteten (2). Die Masse erstarrt schnell zum Chlorhydrat der Imidothioverbindung. Der *salzs. Benzimidothiamyläther* $C_6H_5 . C\begin{smallmatrix}\diagup NH \\ \diagdown SC_5H_{11}\end{smallmatrix}$, HCl krystallisirt in platten, weifsen Nadeln; die entsprechende freie Base ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit. Aehnliche Verbindungen hat O. Wallach (3) erhalten, indem Er *Alkylhaloïde* auf *Thiamidalkaliverbindungen*, welche zum Theil krystallisirt dargestellt wurden, einwirken liefs. *Bromäthyl* und *Thiacetanilidnatrium*, welches compacte Krystalle bildet, reagiren schon bei Temperaturen unter 100° aufeinander; zweckmäfsig läfst man Thiacetanilid (2 Mol.), Natrium (1 Mol.) und Bromäthyl (2 Mol.) in alkoholischer Lösung aufeinander wirken. Nach dem Verjagen des Alkohols wird dem Rückstand durch Wasserdämpfe die neue Verbindung $C_{10}H_{13}SN$ als schweres Oel entzogen, welches bei 250° siedet, in Wasser und Alkalien unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist und welches beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Anilin und ein Sulfid sich spaltet. Das *Chlorhydrat* $C_{10}H_{13}NS . HCl$ läfst sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base in weifsen sehr leicht löslichen Krystallen erhalten; das *Chloroplatinat* $[C_{10}H_{13}NS . HCl]_2PtCl_4$ ist ziemlich schwer löslich. — Aus *Jodmethyl* und *Thiacetanilid* wurde eine bei 240° siedende Base erhalten; auch *Monochloressigäther* und *Natriumthiacetanilid* reagiren sehr leicht, doch in complicirterer Weise auf einander; unter den Reactionsproducten findet sich *Aethenyldiphenylamidin*. — Nach Wallach besitzt die beschriebene basische Verbindung die gleiche Constitution wie die Imidothioäther.

(1) Ber. 1878, 1825. — (2) JB. f. 1877, 337. — (3) Ber. 1878, 1590.

P. Tönnies (1) erhielt *Verbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe* mit *salpetriger Säure*, wenn Er Lösungen der ersteren in Eisessig mit concentrirter Kaliumnitritlösung vermischte. Bei der Reduction liefern diese Additionsproducte unter Verlust von Ammoniak *Basen*, welche eine Amido- und eine Hydroxylgruppe enthalten. *Furfurbutylen*, *Phenylbutylen*, *Styrol*, *Tolylbutylen*, *Anethol* und *Amylen* zeigten dieses Verhalten; den aus Furfurbutylen erhaltenen Substanzen kommen folgende Formeln zu :

$C_8H_{10}O, N_2O_3$; $C_8H_{10}O, OH, NH_2, HCl$; $(C_8H_{10}O, OH, NH_2, HCl)_2PtCl_4$;

die Verbindungen des Phenylbutylen besitzen analoge Zusammensetzung.

R. Anschütz und L. Kinnikutt (2) fanden, daſs 2 Mol. *Essigsäure* 1 Mol. *Bromwasserstoff* bei gewöhnlicher Temperatur absorbiren. *Stilben* und *Zimmtsäure* wurden von dieser Lösung leicht in die betreffenden Additionsproducte verwandelt, Aethylen dagegen wurde beim Durchleiten durch dieselbe nicht angegriffen.

A. Laubenheimer (3) wies nach, daſs bei Einwirkung von *Ammoniak* auf *Dinitrochlorbenzol* (4) neben Nitrochloranilin nur Salze der bekannten salpetrigen Säure, nicht wie erwartet werden durfte, die einer Isomeren entstehen. Die Identität wurde durch krystallographische Vergleichung des *Kaliumcadmiumnitrits* constatirt (Bodewig).

H. Limpricht (5), auf einer noch nicht veröffentlichten Beobachtung von Spiegelberg fuſsend, empfiehlt *Nitroverbindungen* in *Amidoverbindungen* durch Behandeln mit einer sauren Lösung von *Zinnchlorür* überzuführen. In den meisten Fällen ist die Reaction eine sehr heftige. Die Zinnchlorürlösung enthielt 150 g Zinn im Liter. Diese Reaction eignet sich sehr gut zur *quantitativen Bestimmung* der *Nitrogruppen* in *organischen Substanzen*; wird eine gewogene Menge einer Nitroverbindung

(1) Ber. 1878, 1511. — (2) Ber. 1878, 1221. — (3) Ber. 1878, 803. — (4) JB. f. 1876, 376. — (5) Ber. 1878, 35.

mit einem bestimmten Volum Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalte versetzt, so erfolgt die Umwandlung von NO_3 in NH_3 nach der Gleichung :

$$NO_3 + 3 SnCl_2 + 6 HCl = NH_3 + 3 SnCl_4 + 2 H_2O.$$

Limprichts nach dieser Methode ausgeführte Analysen gaben in den meisten Fällen sehr genaue Zahlen.

Cyanverbindungen.

J. Schuler (1) untersuchte eingehend einige *Ferridcyanate*. Das Ausgangsmaterial, *Ferrocyanbaryum*, wurde durch Einleiten von Cyanwasserstoff in ein Gemenge von Eisenvitriol und Baryumcarbonat erhalten; durch Oxydation desselben in siedender wässeriger Lösung mit Bleihyperoxyd stellte Schuler *Ferridcyanbaryum* dar; bei dieser Operation wurde Kohlensäure durch die Lösung geleitet. *Ferridcyanbaryum*, $Fe_2C_{12}N_{12}Ba_3 + 20 H_2O$, krystallisirt in bräunlich rothen Krystallen, die an der Luft verwittern, in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich sind. Bei 100° verflüchtigen sich daraus 14 Mol. Krystallwasser; am Licht wird das Salz zum Theil zersetzt und löst sich dann nicht mehr vollständig in Wasser. — *Ferridcyanblei*, $Fe_2C_{12}N_{12}Pb_3 + 4 H_2O$, bildet geblich braune Blättchen, welche in Wasser sich leicht, in Alkohol sich nur schwer lösen. Dieses Salz verwittert nicht; am Licht zersetzt es sich und färbt sich dabei schmutzig grün. — *Ferridcyanblei-Bleinitrat*, $Fe_2C_{12}N_{12}Pb_3N_2O_6Pb + 12 H_2O$, krystallisirt aus gemischten, heifs gesättigten Lösungen von Ferridcyankalium (1 Mol.) und Bleinitrat (3 Mol.). Es sieht granatbraun oder glänzendschwarz aus; beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung zersetzt es sich zum Theil; es löst sich bei 16° in 13,31 Thl. Wassers. Aus den Mutterlaugen dieses Salzes

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **77**, 692.

scheidet sich *Ferridcyanbleikalium* aus. Die Umsetzung verlief demnach gemäfs der Gleichung :

$$2 Fe_2C_{12}N_{12}K_6 + 6 N_2O_6Pb = Fe_2C_{12}N_{12}Pb_3N_2O_6Pb + Fe_2C_{12}N_{12}Pb_2K_2 + 10 NO_3K.$$

Wirken 4 Moleküle Bleinitrat auf 1 Mol. Ferridcyankalium, so verläuft die Reaction wie folgt (1) :

$$Fe_2C_{12}N_{12}K_6 + 4 N_2O_6Pb = Fe_2C_{12}N_{12}Pb_3N_2O_6Pb + 6 (NO_3K).$$

Bleiacetat und Ferridcyankalium reagiren nicht aufeinander. *Ferridcyanblei-Bleioxyd* $Fe_2C_{12}N_{12}Pb_3Pb_3O_6H_6 + 11 H_2O$ scheidet sich aus den gemischten Lösungen von Ferridcyankalium und basischem Bleiacetat (die Lösung des ersten mufs eine kalt gesättigte, die des letzten eine concentrirte sein) in rothbraunen oder fast schwarzen würfelförmigen Krystallen neben einer gelblichen Verbindung aus. Die Ausscheidung läfst man zweckmäfsig unter Luftabschlufs vor sich gehen. — *Ferridcyanbleikalium* $Fe_2C_{12}N_{12}Pb_2K_2 + 6 H_2O$ wird aus Ferridcyanblei-Bleinitrat (1 Mol.) und Ferridcyankalium (1 Mol.) oder Kaliumsulfat (2 Mol.) erhalten. Es krystallisirt in schwarzen, glasglänzenden Tafeln, die im durchfallenden Lichte dunkelroth erscheinen. Sie lösen sich bei 16° in 4,75 Thl. Wassers; die Lösung zersetzt sich beim Abdampfen und an der Luft. Mit Bleinitrat entsteht aus dieser Verbindung das beschriebene Doppelsalz. — *Ferridcyanbleiammonium* $Fe_2C_{12}N_{12}Pb_2(NH_4)_2 + 6 H_2O$ ist dem Kaliumsalz sehr ähnlich. Beide verlieren ihr Wasser bei 100°, indem sie sich in grünliche Pulver verwandeln. — Die entsprechenden *Natrium-*, *Lithium-* und *Calcium*verbindungen liefsen sich auf analoge Weise nicht erhalten.

M. Descamps (2) stellte *Kobaltcyanür* dar durch Vermischen auf 0° abgekühlter Lösungen von Chlorkobalt und Cyankalium. Durch überschüssiges Cyankalium wird das Cyanür wahrscheinlich in *Kobaltcyankalium* verwandelt, welches amethystfarbene Schuppen bildet; durch wenig Cyankalium wird das

(1) Andere Angaben machen Gmelin, Handbuch der organ. Chemie II, 386 und v. Zepharovich, JB. f. 1869, 321. — (2) Ann. chim. phys. [5] 15, 430.

Cyanür in ein dunkelgrünes Pulver übergeführt. Auf die Reactionen dieser nicht analysirten Substanzen muſs verwiesen werden.

Nach E. Davy (1) wird *Nitroprussidnatrium* durch *Chlor* im Sonnenlicht sehr schnell unter Bildung von öligem *Chlorcyan* $C_6N_4Cl_{14}$ (?), Ferrichlorid, Natriumchlorid und Salzsäure zersetzt; bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor scheint *Perchloräthylen* zu entstehen. Aehnlich werden *Natrium-*, *Baryum-*, *Calcium-*, *Zink-*, *Eisen-*, *Mangan-* und *Silber*nitroprussiat zersetzt, dagegen scheint Nitroprussidkupfer von Chlor nicht angegriffen zu werden. Auch Erhitzen befördert, wie das Licht, die Zersetzung dieser Salze durch Chlor; das Eisensalz wird schon im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt; Nitroprussidnatrium und Mangannitroprussiat zeigen dasselbe Verhalten; doch geht beim Natriumsalz die Zersetzung nur sehr langsam vor sich.

J. Clarke und L. Dudley (2) stellten *Kaliumplatinselenocyanat* $K_2Pt(CSeN)_6$ dar durch Umsetzung von alkoholischem Platinchlorid mit alkoholischem Kaliumselenocyanat. Aus Weingeist krystallisirt das Salz in kleinen Schuppen oder sechsseitigen Tafeln, die im reflectirten Licht schwarz, im durchgehenden roth erscheinen. Ihr spec. Gewicht bei 10,2° beträgt 3,77. — *Kaliumgoldselenocyanat* ist sehr zersetzlich; es konnte rein nicht dargestellt werden. Auch ein *Kaliumchromselenocyanat* konnte nicht erhalten werden; beim Vermischen der Lösungen von Chromalaun und Kaliumselenocyanat scheidet sich Selen aus.

Nach C. Lindbom (3) krystallisirt *Kaliumgoldcyanid* mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, von denen $^1/_2$ Mol. erst bei 200° entweicht. — *Goldkaliumjodcyanür* $KAu(CN)_2J_2 + H_2O$ wird aus Kaliumgoldcyanür und Jod durch directe Vereinigung erhalten; es bildet dunkelbraune Nadeln, ist leicht löslich in heiſsem Wasser und Alkohol und verliert sein Jod zum Theil schon bei 90°. —

(1) Chem. News 38, 105. — (2) Ber. 1878, 1325; Sill. Am. J. [3] 16, 199; Chem. News 38, 170. — (3) Bull. soc. chim. [2] 29, 416.

Goldkaliumbromcyanür $KAu(CN)_2Br_2 + 3H_2O$, wie das vorige oder auch aus dem vorigen Salz dargestellt, krystallisirt in braunen Nadeln, die sich bei 150° zersetzen und welche im Vacuum verwittern. — *Goldkaliumchlorcyanür* $KAu(CN)_2Cl_2 + H_2O$ besteht aus leicht löslichen, farblosen Nadeln, welche bei 160° sich zersetzen. — *Natriumgoldcyanür*, aus der entsprechenden Baryumverbindung durch Natriumsulfat erhalten, besteht aus wasserfreien Schuppen, die sich in kaltem Wasser und Alkohol wenig lösen und bei 200° sich zersetzen. *Cyanjodgoldnatrium* ist sehr unbeständig; *Goldnatriumbromcyanür* $NaAu(CN)_2Br_2 + 2H_2O$ ist sehr löslich und verwittert bei 100°. — *Ammoniumgoldcyanür* $Au(NH_4)(CN)_2$ bildet weifse Krusten, welche schon bei 100° sich zersetzen. — *Baryumgoldcyanür* $Ba[Au(CN)_2]_2 + 2H_2O$ wird durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf ein Gemenge von *Goldcyanür* und *Baryumcarbonat* bei 50 bis 70° erhalten. Die weifsen glänzenden Schuppen lösen sich wenig in kaltem Wasser und in Alkohol. — *Baryumgoldjodcyanür* $Ba[Au(CN)_2J_2] + 10H_2O$ besteht aus glänzendbraunen Schuppen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur Jod verlieren. — *Baryumgoldbromcyanür* $Ba[Au(CN)_2Br_2]_2 + 10H_2O$ bildet leicht lösliche Nadeln. — *Baryumgoldchlorcyanür* $Ba[Au(CN)_2Cl_2]_2 + 8H_2O$ krystallisirt in leicht löslichen Prismen. — *Strontiumgoldcyanür* $Sr[(CN)_2Au]_2 + 3H_2O$ besteht aus Warzen schlecht ausgebildeter Krystalle. — *Strontiumgoldjodcyanür* $Sr[Au(CN)_2J_2]_2 + 10H_2O$ krystallisirt in schwärzlichen, metallischglänzenden Schuppen, die wenig löslich sind. — *Strontiumgoldbromcyanür* bildet braune Nadeln mit 7 oder 10 Molekülen Krystallwasser. Es schmilzt schon bei 100°. — Das correspondirende *Chlorid* enthält 8 Mol. Krystallwasser und besteht aus abgeplatteten weifsen Prismen. — *Calciumgoldcyanür* $Ca[(CN)_2Au]_2 + 3H_2O$ ist leicht löslich; bei 160° verliert es sein Krystallwasser. — *Calciumgoldjodcyanür* und das correspondirende *Bromid* krystallisiren mit zehn Molekülen Wasser und bilden braune Schuppen und Nadeln. — *Cadmiumgoldcyanür* $Cd(CN)_4Au_2$ krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen weifsen Schuppen; es wird aus dem Goldkaliumcyanür und Cadmiumsulfat dargestellt. — *Cadmium-*

goldbromcyanür krystallisirt in braungelben Nadeln mit 6 Mol. Wasser. — *Zinkgoldcyanür* $Zn(CN)_4Au$ zersetzt sich gegen 250°; es besteht aus mikroskopischen hexagonalen Schuppen. — *Zinkgoldbromcyanür* $Zn[AuBr_2(CN)_2]_2 + 8 H_2O$ bildet lösliche braune Lamellen, die erst bei 120° wasserfrei werden. — *Zinkgoldchlorcyanür* enthält 7 Mol Krystallwasser; es entsteht durch Einwirkung von Chlor auf das vorige Salz. — *Kobaltgoldcyanür* ist ein weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag unbestimmter Zusammensetzung. — *Kobaltgoldcyanid* $Co[Au_2(CN)_4] + 9 H_2O$, durch doppelte Zersetzung erhalten, krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten seiner Lösung in kleinen rothbraunen Krystallen; es verliert bei 160° sein Wasser vollständig und zersetzt sich bei 310°. — *Kobaltgoldjodcyanür* $Co[Au(CN)_2J_2]_2 + 10 H_2O$ und *Kobaltgoldbromcyanür* bestehen aus braunen Prismen, die nur wenig löslich sind. — *Goldcyanwasserstoff*, aus der Baryumverbindung durch Schwefelsäure erhalten, ist sehr zersetzlich. — Die beschriebenen Halogenverbindungen werden durch Einwirkung der Halogene auf die betreffenden Salze dargestellt; die Bromide wohl auch aus den Jodiden, die Chloride aus den Bromiden.

A. Herzig (1) erhielt zwei mit der *Cyanursäure isomere Säuren* durch Erhitzen auf 150 bis 160° resp. 180° von *Harnstoff* (1 Thl.) mit *Hexabromaceton* (2 Thl.) (2). Die Operation mufs im Wasserstoffstrome vorgenommen werden; Bromoform, Kohlensäure, Ammoniak und Bromwasserstoff entweichen; bei 180° entwickelt sich auch Brom. Bei dieser Temperatur bildet sich wesentlich *α-Cyanursäure*, das Erhitzen mufs bis zur Beendigung der Bromentwicklung fortgesetzt werden. Die erkaltete Masse wird mit heifsem Wasser behandelt; den wässerigen Auszug schüttelt man mit Aether aus und dampft ihn nach der Filtration bis zum Krystallisationpunkte ein. Die Krystalle werden mit siedendem Alkohol ausgekocht und zwei bis drei Mal aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkry-

(1) Wien. Acad. Ber. 1877 (2. Abth.) 76, 1. — (2) JB. f. 1877, 567.

stallisirt; die α-Cyanursäure wird so in zugespitzten Nadeln erhalten. Die Lösung reagirt schwach sauer; aus Salpetersäure krystallisirt die Verbindung in seideglänzenden Nadeln. α-Cyanursäure sublimirt ohne zu schmelzen, bei starkem Erhitzen treten Dämpfe der gewöhnlichen Cyanursäure auf. Ein *Silbersalz* der Formel $C_3Ag_2(NH_4)N_3O_3 + H_2O$ entsteht, wenn kalt gesättigte Lösungen der Säure mit schwach ammoniakalischem Silbernitrat versetzt werden, durch Schwefelwasserstoff wird aus ihm die ursprüngliche Substanz regenerirt. Das *Kupfer*salz $[C_3(NH_4)N_3HO_3]_2Cu$ bildet sich als braunvioletter Niederschlag, wenn man zu der heifsen Lösung der Säure ammoniakalische Kupfersulfatlösung fügt. Es ist in Wasser und Ammoniak fast unlöslich; durch concentrirtes Ammoniak wird es blau gefärbt; in Säuren ist es löslich. Beim Zusatz von Barytwasser zu der Lösung der α-Cyanursäure wird das *Baryumsalz* $C_3HBaN_3O_3 + 4H_2O$ als anfangs verschwindender Niederschlag erhalten; zur Reinigung mufs es mit verdünnter Essigsäure gewaschen werden. Mit ammoniakalischem Chlorbaryum entsteht ein in glänzenden Nadeln krystallisirendes Salz $C_3HBaN_3O_3$. α-Cyanursäure zeigt die Hoffmann'sche Reaction mit Natronlauge (1). Acetylchlorid, Barytwasser und Brom sind ohne Einwirkung auf diese Säure; Jodäthyl setzt sich nur mit dem Krystallwasser des α-cyanursauren Silbers um. Durch Fünffach-Chlorphosphor wird α-Cyanursäure in *Trichlorcyan*, durch rothe rauchende Salpetersäure in die gewöhnliche Cyanursäure verwandelt, letzteres findet auch bei dem Zersetzen des Barytsalzes mit Schwefelsäure statt. *β-Cyanursäure* bildet sich, wenn Harnstoff und Hexabromaceton nur bis 160° und bis zum Aufhören der Bromoformentwicklung erhitzt werden. Sie wird auf dieselbe Weise wie die α-Säure gewonnen, von der sie sich wesentlich durch ihre gröfsere Löslichkeit in Wasser und Alkohol und ferner dadurch unterscheidet, dafs sie beim Kochen mit Barytwasser oder Natronlauge in Kohlensäure und Ammoniak gespalten

(1) JB. f. 1870, 406.

wird, dafs sie die Hoffmann'sche Reaction nicht giebt und dadurch, dafs Fünffach-Chlorphosphor nicht unter Bildung von Trichlorcyan auf sie reagirt. Bei letzterer Reaction entsteht ein braungelber, in Aether und Alkohol unlöslicher Körper, welcher bei 240° noch nicht schmilzt. Aus Wasser krystallisirt β-Cyanursäure in feinen Nadeln, die ohne zu schmelzen sublimiren; die Lösung reagirt schwach sauer. Bei stärkerem Erhitzen der Säure treten Cyanursäuredämpfe nicht auf. Das *Kupfersalz* $[C_3(NH_4)HN_3O_3]_2Cu$ ist hellviolett, das *Silbersalz* $C_3Ag_2(NH_4)N_3O_3 + H_2O$ gelblich weifs und krystallinisch; ein *Barytsalz* von constanter Zusammensetzung konnte nicht erhalten werden. — *Biuret* liefert beim Erhitzen mit *Hexabromaceton* wesentlich α-Cyanursäure. Zur Darstellung von *Hexabromaceton* kann direct *salzs. Triamidophenol-Zinnchlorür* verwandt werden.

Nitrile, Cyanamid und Verwandtes.

A. Pinner und Fr. Klein (1) erkannten den in Alkohol unlöslichen Körper, der sich bei Einwirkung von Ammoniak auf *Benzimidobutylätherchlorhydrat* (2) bildet, als *Kyaphenin* (3). Dasselbe ist in heifsem Jodäthyl leicht löslich, läfst sich sublimiren und schmilzt bei 231° ohne Zersetzung. *Benzimidoamid* (2) wurde aus seinem Chlorhydrat durch concentrirte Natronlauge als allmählich erstarrendes Oel abgeschieden. Es schmilzt bei 75 bis 80°, bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Bildung von Kyapheninammoniak und noch einem anderen Körper; aus der Luft zieht es begierig Feuchtigkeit an, zerfliefst, um sich darauf in eine harzartige Masse zu verwandeln. In Wasser und Aether löst sich Benzamimid nur schwierig, leicht dagegen in Alkohol; die Lösungen schmecken laugenhaft und reagiren stark alkalisch. Bei längerem Aufbewahren verliert diese Base schon bei gewöhn-

(1) Ber. 1878, 4. — (2) JB. f. 1877, 337. — (3) JB. f. 1865, 338.

licher Temperatur Ammoniak. Fügt man zu einer Lösung von 1 Mol. Silbernitrat und 1 Mol. Benzamimidnitrat Natronlauge, so entsteht ein weißer, im feuchten Zustand sich sehr schnell bräunender Niederschlag von *Benzamimidsilber* $C_6H_5C\langle^{NAg}_{NH_2}$ der sich in Ammoniak und Salpetersäure leicht löst. — *Jodäthyl und Benzamimid* vereinigen sich bei 100° zu einer terpentinartigen Masse, dem Jodhydrat von *Monäthylbenzamimid* $C_6H_5C.N_2H_2.C_2H_5$. Die freie Base ist ein dickes Oel, in Wasser und in Aether löslich; ihr *Chloroplatinat* krystallisirt in leicht schmelzenden dicken Prismen von der Zusammensetzung $(C_9N_2H_{12}.HCl)_2PtCl_4$. Dasselbe ist in heißem Wasser leicht löslich; beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in nach und nach erstarrenden Tropfen aus; es erweicht bei 95°, schmilzt bei 150°. *Essigsäureanhydrid* (4 bis 5 Thl.) und *Benzamimid* wirken beim Kochen unter Bildung von *Acetamid* und von *Dibenzenylimidoimid* $(C_6H_5C)_2(NH)_3$ auf einander ein; das letztere bildet lange platte Nadeln vom Schmelzpunkt 108 bis 109°, die sich selbst beim Erhitzen auf 240° nicht zersetzen. *Benzimidobutyläther* und *Jodäthyl* reagiren auf einander unter Ausscheidung von *Kyaphenin* und Bildung einer in Wasser unlöslichen harzigen Masse. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid giebt der Imidoäther *Benzimidoacetat* $C_6H_5C\langle^{NH}_{OC_2H_3O}$; dasselbe wird in langen feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 116° erhalten, wenn man das Oel, welches aus dem Reactionsproduct durch Zusatz von Alkohol und Verdunsten des Essigäthers gewonnen wurde, durch Schütteln mit Salzsäure von unzersetztem Imidoäther befreit. Dieses Acetat ist unlöslich in Wasser und wässerigen Säuren und zersetzt sich bei 200° noch nicht. Beim Einleiten von *salpetriger Säure* in den *Benzimidobutyläther* entsteht eine schön krystallisirende Verbindung. Das *Sulfat* $C_6H_4C\langle^{NH}_{OC_4H_6}.H_2SO_4$ krystallisirt bei längerem Stehen von einer Lösung des Imidoäthers in concentrirter Schwefelsäure. — Ein Product der Einwirkung von *Essig-*

säure und *Benzonitril* bildet sich nur bei Gegenwart von Wasser; leitet man Salzsäure in ein Gemisch gleicher Moleküle von Benzonitril, Essigsäure und Wasser, so scheidet sich *Benzamidchlorhydrat* in glasglänzenden Krystallen ab; die *Verbindung* von *Chloral* und *Benzonitril (Trichloräthylidendibenzamid)* (1) bildet sich auf analoge Weise; vermindert man die relative Menge des Chloralhydrats, so scheiden sich Gemenge aus von der erwähnten Substanz und einer anderen von wahrscheinlich der Formel $2 C_6H_5CN, C_2HCl_3O, H_2O$. — Löst man *Benzonitril* in concentrirter *Schwefelsäure* (2), so scheidet sich, nach 24 stündigem Stehen der Mischung, auf Zusatz von Wasser *Kyaphenin* ab, während eine geringe Menge *Dibenzimidoxyd* $(C_6H_5C.NH)_2O$ in Lösung bleibt. Letztere Verbindung entsteht vorwiegend, wenn man ein Gemisch gleicher Theile Benzonitril und Benzol in kalt gehaltene Schwefelsäure eingetragen hat. Etwas schweflige Säure entwickelt sich; verdünnt man nach 24 Stunden unter Abkühlung mit Wasser, so scheiden sich nur Spuren von Kyaphenin aus; auf Zusatz von Natronlauge zu der Lösung erhält man einen Niederschlag von Imidoxyd, welches durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Alkalien und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Es krystallisirt in glasglänzenden farblosen Prismen, schmilzt bei 106° und besitzt basische Eigenschaften. In Wasser ist es fast unlöslich; sein *Chloroplatinat* krystallisirt schön; die *Salze* zeigen, namentlich in der Wärme, nur geringe Beständigkeit; besonders beim Kochen der Lösungen mit verdünnter Salzsäure gehen sie sehr leicht in *Benzimidobenzoat* $\begin{matrix} C_6H_5C \lt \begin{matrix} NH \\ | \\ O \end{matrix} \\ C_6H_5CO \end{matrix}$ über, welches bei 148,5° schmilzt und sich in Wasser schwer, in Weingeist leicht löst. Dieses Benzoat vervollständigt den Uebergang von Benzoësäureanhydrid zu Dibenzimidoïmid:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix} C_6H_5C(NH) \\ C_6H_5CO \end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix} C_6H_5C(NH) \\ C_6H_5C(NH) \end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix} C_6H_5C(NH) \\ C_6H_5C(NH) \end{matrix}\right\}NH.$$

Benzimidobenzoat Dibenzimidoxyd.

(1) JB. f. 1876, 740. — (2) Ber. 1878, 764.

Ferner fanden A. Pinner und Fr. Klein (1), dafs bei der Blausäure die in Rede stehende Reaction viel complicirter als bei anderen Nitrilen verläuft. Leitet man in eine gut gekühlte *alkoholische* Lösung von *Cyanwasserstoff Salzsäuregas*, so treten plötzlich rasch hintereinander heftige Detonationen ein, die von starker Wärmeentwicklung und reichlicher Salmiakausscheidung begleitet sind. Dasselbe findet statt, wenn man Cyanwasserstoff in alkoholische Salzsäure einleitet. Die vom Salmiak getrennte Flüssigkeit wurde mit Quecksilberoxyd geschüttelt und dann destillirt; sie enthält *Chloräthyl, Ameisensäureäthyläther* und den *Aethyläther* der *Diäthylglyoxylsäure* $C_8H_{16}O_4$ (2), welcher bei 195 bis 196° siedet und welcher stets mit geringen Spuren des betreffenden *Amids* $C_6H_{13}NO_3$ verunreinigt war. Das letztere, aus dem Aether durch Ammoniak zu erhalten, bildete sich auch, wenn das Reactionsproduct längere Zeit sich selbst überlassen blieb und wenn es mit Quecksilberoxyd behandelt worden war. Es schmilzt bei 81 bis 82°, ist für sich nicht ohne Zersetzung destillirbar, mit hochsiedenden Substanzen jedoch flüchtig. Durch Verseifen des Aethers mit alkoholischem Kali wurde das nicht krystallisirende *diäthylglycolsaure Kalium* und aus diesem das ungemein lichtempfindliche *Silbersalz* $C_6H_{11}O_4Ag$ gewonnen, welches in Wasser leicht lösliche und beim Kochen mit Wasser sich zersetzende mikroskopische Nädelchen bildet. — Auf analoge Weise wurden aus *Isobutylalkohol* und *Cyanwasserstoff Diisobutylglyoxylsäureisobutyläther* $C_{14}H_{28}O_4$ (Siedepunkt 250 bis 252°) und *Diisobutylglyoxylamid* $C_{10}H_{21}NO_3$ erhalten. Das Amid schmilzt bei 42 bis 45°. *Diisobutylglyoxyls. Kalium* krystallisirt in zerfliefslichen Warzen, das *Silbersalz* $C_{10}H_{19}O_4Ag$ in kleinen, verfilzten Nadeln. — Die Bildung des von Gautier bei dieser Reaction gefundenen *Formimidoamids* konnte nicht constatirt werden (3). — Wirkt *Cyan* (1 Mol.) auf *alkoholische Salzsäure* (2 Mol.) (4), so bilden sich Chloräthyl, Ameisenäther, *Ure-*

(1) Ber. 1878, 1475. — (2) JB. f. 1864, 316. — (3) JB. f. 1867, 353, 355; f. 1873, 293; f. 1874, 297. — (4) JB. f. 1871, 358.

than und *Oximidoäthylätherchlorhydrat* $C_6H_{12}N_2O_2$, 2 HCl = $\frac{C(NH)OC_2H_5}{C(NH)OC_2H_5}$, 2 HCl, welch' letzteres sich in festem Zustand abscheidet. Durch Wasser wird dasselbe in Oxaläther, durch Ammoniak in Oxamid verwandelt; schüttelt man dasselbe, nach dem Absaugen, mit gepulvertem Kalihydrat unter Aether, so entwickelt sich Ammoniak und es bildet sich der freie *Oximidoäthyläther*, welcher beim Verdunsten des Aethers in großen, sich schnell bräunenden Krystallen zurückbleibt. Dieselben schmelzen bei 25° und destilliren fast unzersetzt bei 170°; die Ausbeute an ihnen ist nur eine geringe. *Oximidoïsobutyläther* wurde auf ganz analoge Weise erhalten neben *Isobutylurethan*. — *Propionitril* (1 Mol.) und *Isobutylalkohol* lieferten beim Einleiten von Chlorwasserstoff ein dickes Oel, welches durch alkoholisches Ammoniak in *Propionamidinchlorhydrat* $C_2H_5C\langle{}^{NH}_{NH_2}$, HCl verwandelt wurde. Das letztere löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, schmilzt bei 133° und beginnt bei 230° sich zu zersetzen. Durch concentrirte Kalilauge wird meistens ein Oel abgeschieden, welches in feuchtem Zustand unter Entwicklung von Ammoniak in *Propionamid* übergeht. *Acetonitril* (1 Mol.) und *Aethylalkohol* (1 Mol.) geben beim Einleiten von *Salzsäure* nach 24stündigem Stehen eine aus glasglänzenden Rhomboëdern bestehende Krystallmasse. — P. Lohmann (1) erhielt beim Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von 2 Thl. *β-Naphtonitril* und 1 Thl. *Alkohol* einen Krystallbrei von *salzs. Naphtimidoäthyläther* $C_{10}H_7C\langle{}^{NH}_{O.C_2H_5}$, HCl. Derselbe zersetzt sich quantitativ beim Erhitzen ohne merkliche Veränderung in Chloräthyl und *β-Naphtoësäureamid* (Schmelzpunkt 192°); durch Ammoniak wird aus ihm *β-Naphtimidoäthyläther* als schweres Oel abgeschieden, welches in Wasser unlöslich ist, an Licht und Luft sich dunkel färbt und erst nach monatelangem Stehen erstarrt. — *β-Napht-*

(1) Ber. 1878, 1485.

amidinchlorhydrat $C_{10}H_7\langle^{NH}_{NH_2}$,HCl entsteht aus dem Chlorhydrat des Imidoäthers durch längeres Digeriren desselben mit alkoholischem Ammoniak bei 50 bis 60°. Anfänglich scheidet sich Salmiak aus, der später sich fast vollständig wieder löst; beim Verdunsten der Lösung krystallisirt das neue Chlorhydrat in perlmutterglänzenden sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 224 bis 226°, die sich schnell roth färben. *β-Naphtamidin* selbst, anfangs ölförmig, krystallisirt im Vacuum zu einer weißen, warzenförmigen, sich bald färbenden Masse. — *β-Naphtimidoisobutyläther chlorhydrat*, $C_{10}H_7C\langle^{NH}_{OC_4H_9}$. HCl, erweicht bei 140° unter heftiger Gasentwicklung, die bei 160° beendet ist; der Rückstand besteht aus β-Naphtoëamid. Der *β-Naphtimidoisobutyläther* krystallisirt aus Aether in langen weißen Nadeln, welche bei 78° schmelzen und sich leicht dunkel färben. Durch Essigsäureanhydrid verwandelt er sich in *β-Naphtimidoacetat* $C_{10}H_7C\langle^{NH}_{OC_2H_3O}$, welches, aus Weingeist umkrystallisirt, seideglänzende weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 150 bis 152° bildet.

H. Kolbe (1), auf die Publikationen von Claus und Broglie (2) über *Cyanoform* Bezug nehmend, theilt mit, daß auch Er die von Pfankuch (3) beschriebenen Resultate der Einwirkung von Jodoform auf Cyanquecksilber für unrichtige halte.

T. Norton. und J. Tscherniak (4) beschreiben nochmals die bereits von Henry (5) angegebene Darstellung von *Aethoxyacetonitril*.

M. Nevolé und J. Tscherniak (6) erhielten *Aethylencyanür* (7) nach folgender Vorschrift. 150 Thl. Aethylenbromür und 117 Thl. Cyankalium (90procentig) werden mit der zum Flüssigmachen nöthigen Alkoholmenge und mit gröblich zerstoßenem Porzellan 20 Stunden unter öfterem Umschütteln im Wasserbad

(1) J. pr. Chem. [2] 17, 387. — (2) Ann. Chem. 191, 35; JB. f. 1876, 326. — (3) JB. f. 1872, 299. — (4) Bull. soc. chim. [2] 30, 108, 161; Compt. rend. 87, 27; Proc. of the American Chem. Soc. 2, 124. — (5) JB. f. 1873, 732. — (6) Bull. soc. chim. [2] 30, 101; Compt. rend 86, 1411. — (7) JB. f. 1871, 553.

erhitzt. Darauf destillirt man im Oelbad und im Vacuum; bei 4 bis 5 mm Druck und 140 bis 150° geht schnell erstarrendes *Aethylencyanür* über, welches durch Lösen in Wasser und Abdampfen dieser Lösung gereinigt wird. Es schmilzt bei 54°,5; in Schwefelkohlenstoff ist es wenig löslich und ist vollständig amorph. Bei seiner Reduction durch Zinn und Salzsäure wurden nur sehr geringe Mengen von *Butylendiamin* erhalten (1).

Nach C. Haushofer (2) krystallisirt *Imidopropionitril* monosymmetrisch. Beobachtete Formen: 0P(001); ∞P∞(100); ∞P(110); P̄∞(101̄); P(101̄). Gemessen wurden (001) : (100) = 70°21′; (100) : (110) = 45°38′; (001) : (110) = 76°35′; (001) : (1̄11) = 68°45′. Sehr vollkommen spaltbar nach 0P. a : b : c = 1,0856 : 1 : 1,2469; β = 70°21′.

Nach F. Wöhler (3) ist der beim Erhitzen von *Benzamid* mit *Baryt* entstehende, von Liebig und Wöhler 1832 erhaltene ölförmige Körper *Benzonitril*.

Nach C. Haushofer (4) krystallisirt *Dicyanamid* monosymmetrisch; [a : b : c = 1,1150 : 1 : 0,8055 . β = 64°47′; beobachtete Formen: ∞P(110); ∞P∞; 0P; ∞P3; ½P∞]. Die Krystalle sind entweder flachprismatisch nach der Verticalaxe, oder, durch Vorwalten der gewölbten basischen Fläche, linsenförmig. Beobachtet wurde: (100) : (001) = 64°47′; (100) : (110) = 45°45′; (001) : (111) = 36°49′; (110) : (001) = 72°33′; (100) : (130) = 71°42′. Sehr vollkommen spaltbar nach (110).

Wird, nach M. Nencki (5) *kohlens. Guanidin* in wenig heißem Wasser gelöst und mit etwa dem gleichen Gewichte Phenol nach und nach bis 160° erhitzt, so entweichen Kohlensäure, Wasser und Ammoniak und es bilden sich *Melamin* und ein in Wasser unlöslicher Körper. Zweckmäßig hält man die Temperatur eine halbe Stunde auf 160°. Löst man *Guanidinsulfat* in warmer englischer Schwefelsäure, die mit dem doppelten

(1) JB. f. 1864, 412. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 74. — (3) Ann. Chem. 192, 362. — (4) Zeitschr. Kryst. 3, 78. — (5) J. pr. Chem. [2] 17, 235; im Ausz. Ber. 1878, 1135.

bis vierfachen Volumen Wasser verdünnt ist, so krystallisirt *Guanidindisulfat* $C_2N_6H_6SO_4H_2$ in kurzen, wohl ausgebildeten rhombischen Prismen aus, die durch Wasser zersetzt werden.

O. Mertens (1) erhitzte zur Darstellung von *Säurecyamiden Natriumcyamid* und das betreffende *Säureanhydrid* in ätherischer Lösung mit einander. In den meisten Fällen vollzieht sich die Reaction, analog folgender Gleichung :

$$2CN.NHNa + (C_2H_3O)_2O = CN.NNa(C_2H_3O) + C_2H_3O_2Na + CN.NH_2,$$

mit grofser Heftigkeit und das Säureanhydrid, gleichfalls mit Aether verdünnt, darf nur nach und nach zugegeben werden. Das *feste* Reactionsproduct wird von dem ätherischen getrennt, mit Aether ausgewaschen, in Wasser gelöst und diese Lösung, um den gröfsten Theil des Cyanamids zu entfernen, mit essigs. Kupfer und Natriumcarbonat versetzt. Aus der filtrirten Lösung fällt man dann durch Silbernitrat das betreffende Silbercyamid aus; aus diesem wird durch Umsetzung mit Natriumchlorid das Natriumcyamid, mit Schwefelwasserstoff das freie Cyamid gewonnen. Genauer untersuchte Mertens die folgenden Verbindungen. *Silberacetylcyamid* $C_3H_3N_2AgO$ reinigt man durch Lösen in Ammoniak und Neutralisiren dieser Lösung mit Salpetersäure; beim Neutralisationspunkt wird der anfangs flockige Niederschlag krystallinisch; derselbe ist löslich in Ammoniak und Salpetersäure, in letzterer unter Zersetzung; in Wasser löst er sich nicht. *Natriumacetylcyamid* und *Kaliumacetylcyamid* sind äufserst hygroskopische krystallinische Verbindungen, die man aus Alkohol umkrystallisiren kann; das Natriumsalz wird beim langsamen Verdunsten seiner wässerigen Lösung in octaëdrischen Formen erhalten; beim Erhitzen spaltet es sich wahrscheinlich in *Acetonitril* und Natriumcyanat. Dasselbe Natriumsalz wird aus dem von Drechsel dargestellten *Acetylcyamidchlorhydrat* (2) mit Natriumcarbonat erhalten. *Acetylamid* ist ein gelbliches Oel, welches sich in Aether, Alkohol und Wasser, in

(1) J. pr. Chem. [2] 17, 1. — (2) JB. f. 1875, 709; vgl. auch JB. f. 1876, 745; f. 1877, 848.

letzterem unter Abscheidung weifser Flocken, löst; die Lösung reagirt sauer und wirkt ätzend. Beim Erhitzen verwandelt es sich mit explosionsartigem Geräusch in eine feste bräunliche Masse. *Diacethylcyamid* CN . N($C_2H_3O)_2$ wurde durch mehrstündige Digestion vom Silberacetylcyamid mit salzsäurefreiem Acetylchlorid, welches mit trocknem Aether verdünnt war, erhalten. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man Diacetylcyamid in Krystallen, welche durch mehrmaliges Lösen in Aether und Abpressen zwischen Fliefspapier gereinigt werden. Diese rhombischen Tafeln zersetzen sich schon gegen 65°; in Alkohol sind sie schwer, in Wasser nicht löslich. Beim Behandeln von *Kupfercyamid* mit *Acetylchlorid* bildet sich unter heftiger Reaction *Acetylharnstoff*. — *Butyrylcyamidsilber* $C_5H_7ON_2Ag$ wird krystallinisch nur beim Neutralisiren seiner auf 0° abgekühlten ammoniakalischen Lösung mit Salpetersäure erhalten. — *Natriumbutyrylcyamid* krystallisirt in hygroskopischen Blättchen, die, wie die meisten Metallverbindungen der Säurecyamide, bei 80° noch beständig sind. — *Valerylcyamidsilber* und *Valerylcyamidnatrium* zeigen ein analoges Verhalten wie die beschriebenen Verbindungen; das Natriumsalz giebt mit Ammoniak einen krystallisirenden Körper. *Lactocyamid* C_2H_4(OH)CO . NH . CN liefs sich durch Eintragen einer alkoholischen Lösung von Kaliumcyamid in eine siedende Lösung von Lactid erhalten. Bei Anwendung von Natriumcyamid verläuft die Reaction weniger glatt. Lactocyamid bildet Tafeln, die bei 212° schmelzen und welche in heifsem Alkohol und Wasser sich leicht lösen. *Lactocyamidsilber* $C_4H_5O_2N_2Ag$ ist ein weifser käsiger Niederschlag.

G. Meyer (1) erhielt durch Einwirkung von *Kohlensäure* auf *Natrium-* resp. *Kaliumcyamid*, welche in Alkohol gelöst waren, die entsprechenden Salze der *Cyamidokohlensäure*. Beide sind in Wasser leicht löslich, in Alkohol so gut wie nicht löslich; durch Säuren werden sie in Kohlensäure, Cyanamid und das entsprechende Metallsalz verwandelt; eine ähnliche Zersetzung

(1) J. pr. Chem. [2] 18, 419.

bewirkt Silbernitrat. Beim Erhitzen gehen sie fast vollständig glatt in cyans. Salze über. Ihre Zusammensetzung ist $Na_2CO_2CN_2$ resp. $K_2CO_2CN_2$. Die cyanamidokohlens. Salze der schweren Metalle scheinen nicht beständig zu sein, aus den Alkalisalzen konnten sie wenigstens durch doppelte Umsetzung nicht dargestellt werden. Auch das *Lithion*salz liefs sich in der angegebenen Weise nicht erhalten. Wird *Calciumcyanamid* in wässeriger Lösung mit Kohlensäure behandelt, so scheiden sich feine weifse Nadeln der Zusammensetzung $CaCN_2CO + 5H_2O$ aus. 4 Mol. Wasser verflüchtigen sich bei 130°, das fünfte Mol. zerlegt beim Entweichen das Salz in *Calciumcarbonat* und *Cyanamid*. Wird das Salz auf 170° erhitzt, so sublimirt *Melamin*. In kaltem Wasser ist das Calciumsalz schwer löslich, durch siedendes Wasser wird es fast momentan in Carbonat und Cyanamid zerlegt. Ammoniak verhindert die freiwillige Zersetzung der wässerigen Lösungen bis zu einem gewissen Grade. *Strontiumcyanamidocarbonat* besteht aus einem körnig krystallinischen Pulver, welches sich schwerer wie das Calciumsalz in Wasser löst und dessen Lösung sich sehr schnell zersetzt. Es hat die Formel $4(N_2CSrCO_2) + 9H_2O$; bei 140° entweichen nur 10 Proc. des Salzes als Krystallwasser. — *Baryumcyanamidocarbonat* $BaCN_2CO_2 + 1^1/_2 H_2O$ ist ein schwerer, körnig krystallinischer Niederschlag. — Ein Magnesiumsalz liefs sich ebensowenig wie der Aethyläther darstellen. — *Calcium*cyanamid wurde durch Glühen von Melam mit Aetzkalk erhalten; aus der Lösung der geglühten Masse scheidet sich nach einiger Zeit ein *basisches Calciumcyamid* $CN_2(CaOH)_2 + 6H_2O$ in seideglänzenden Nadeln aus.

B. Rathke (1) stellte *Thiodicyandiamin* dar durch mehrstündiges Erhitzen von *Thioharnstoff* (mindestens 3 Mol.) und *Thiocarbonylchlorid* (2) (1 Mol.) auf 100 bis 120°. Nach dem Abgiefsen des Schwefelkohlenstoffs wird die Masse in Wasser gelöst und diese durch Thierkohle entfärbte Lösung wie unten

(1) Ber. 1878, 962. — (2) JB. f. 1870, 294.

angegeben verarbeitet. An Stelle des Thiocarbonylchlorids kann man auch *Phosphorchlorid* anwenden; man mufs dann mit grofsen Quantitäten in geräumigen Gefäfsen arbeiten und darf die Temperatur nur langsam und nicht über 100° steigern. Nach 5 bis 6stündigem Erwärmen läfst man erkalten; die zerkleinerte Masse wird mit Schwefelkohlenstoff extrahirt und das Rückbleibende in kaltem Wasser gelöst. Die weitere Verarbeitung dieser Lösung ist eine sehr umständliche und die Ausbeute an neuer Substanz nur gering. Beim Einengen scheidet die Lösung, welche die Chlorhydrate von Thioharnstoff und Thiodicyandiamin neben Salmiak, *Perthiocyansäure*, *Biguanid* (siehe S. 357) und Thiophosphorsäuren enthält, Schwefel und die Hauptmenge des Thioharnstoffchlorhydrats ab nebst geringen Mengen der neuen Verbindung. Die davon getrennten Lösungen befreit man von Phosphorsäure durch Ueberführung derselben in Baryt- oder Ammoniaksalz. Die nun bleibenden, noch alkalischen Lösungen versetzt man, nachdem durch Krystallisation noch Thioharnstoff und Perthiocyansäure entfernt sind, entweder mit oxals. Ammoniak, dann mit Oxalsäure bis zur stark sauren Reaction und kocht darauf kurze Zeit (beim Erkalten scheidet sich schwerlösliches *oxals. Thiodicyandiamin* ab) oder man säuert sie nach dem Verdünnen mit Salzsäure an, erhitzt zum Kochen und trägt nun feuchtes Chlorblei ein, so lange sich dasselbe noch löst; hier fällt beim Abkühlen Thioharnstoffchlorblei in langen Nadeln aus; die davon getrennte Lösung wird nach nochmaliger gleicher Behandlung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit starkem Alkohol ausgezogen; dieser Auszug hinterläfst beim Verdunsten das *Thiodicyandiaminchlorhydrat* $C_2H_6N_4S.HCl$ in glasglänzenden, flächenreichen, rhombischen Krystallen, deren Lösung sauer reagirt. Dieselben sind meist mit geringen Spuren von Persulfocyansäure verunreinigt, von denen sie durch kaltes Wasser getrennt werden können. *Thiodicyandiamin* selbst bildet meist glänzende, zuweilen auch emailleweifse Kryställchen, die sich in kaltem Wasser mäfsig leicht, in Alkohol schwer lösen. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Durch Silbersalze und auch durch Salze der meisten

anderen Schwermetalle wird die Base unter Bildung von *Dicyandiamid* sofort entschwefelt; bei Anwendung von Silbersalzen in ammoniakalischer Lösung verläuft dieser Vorgang quantitativ. Bleisalze greifen in saurer Lösung die Base nicht an. Wie die Base selbst verhalten sich auch ihre *Salze*. Das *Chloroplatinat* ist ein dunkel gefärbter amorpher Niederschlag; das *Oxalat* $2 C_2H_6N_4S, C_2H_2O_4 + 2 H_2O$ bildet kleine körnige, schwer lösliche Krystalle; seine Lösung reagirt sauer; sein Krystallwasser verliert es bei 100°. Aus *thiocyans. Guanidin* entstanden bei längerem Erhitzen die Thiocyanate von Melamin und Ammoniak neben Thioharnstoff; aus *Guanidincarbonat* und *Thioharnstoff*, aus Schwefelharnstoff und Quecksilberoxyd, aus *Cyanamid* und Schwefelwasserstoff konnte die neue Base nicht erhalten werden.

C. O. Cech und R. Dehmel (1) erhitzten *Cyanamid* und *Bromcyan* zwei Stunden hindurch auf 100° und fanden, daſs das Cyanamid sich dabei in einen mit *Melamin* (2) *isomeren Körper* verwandelt, der unter dem Einfluſs von Wasser und Salzsäure in Ammoniak und *Ammelid* übergeht. Kocht man das bei der *Darstellung* von *Cyanamid* (3) erhaltene Schwefelquecksilber mit salpetersäurehaltigem Wasser aus, so bleibt beim Verdunsten der Lösung *Melaminnitrat* zurück.

M. Nencki und N. Sieber (4) fanden, daſs *Glycocoll* und *Guanidincarbonat* beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung sich glatt zu *Glycocyamin* (5) und Ammoniumcarbonat umsetzen. Die Lösung wird eingedampft, bis die Temperatur auf 140° gestiegen ist; der kalte wässerige Auszug wird nochmals in derselben Weise behandelt. So erhaltenes Glycocyamin ist in 126 Theilen kalten Wassers löslich; das Strecker'sche Glycocyamin, mit dem es sonst alle Eigenschaften gemein hat, löst sich in 227,5 Theilen (6). Ein in groſsen, wasserhellen, rhombischen Tafeln krystallisirendes *Doppelsalz* von *Glycocoll* und *Guanidin*-

(1) Ber. 1878, 249. — (2) JB. f. 1875, 712. — (3) JB. f. 1874, 782, 786. — (4) J. pr. Chem. [2] 17, 477. — (5) JB. 1868, 688. — (6) JB. f. 1861, 580.

carbonat würde beim Eindampfen der wässerigen Lösung der Componenten auf dem Wasserbad erhalten. Es besitzt die Formel $C_2H_5NO_2 + (CN_3H_6)_2CO_3 + H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und schmilzt unter 100°, wobei es das Krystallwasser verliert; durch Kupfercarbonat und durch Salpetersäure wird es in seine Componenten zerlegt.

Nach J. Kamenski (1) wirken *Guanidincarbonat* und *Brom* in zwei verschiedenen Verhältnissen auf einander ein. Fügt man Brom (3 Mol.) zu einer Lösung von Guanidincarbonat (1 Mol.), oder bringt man die Reagentien trocken zusammen und giebt dann Wasser zu, so scheidet sich ein rothes Oel aus, welches, von der Flüssigkeit getrennt, zu grofsen rothen prismatischen Krystallen der Formel $CN_3H_5 . BrH . Br_2$ erstarrt. Dieses *Guanidinbromhydratdibromid* spaltet sich an der Luft in Brom und Guanidinbromhydrat, welch letzteres lange farblose vierseitige Prismen bildet, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether fast nicht löslich ist und welches in trockener Luft unter Verlust von Bromwasserstoff sich röthlich färbt. *Monobromguanidin* CN_3H_4Br wird erhalten wenn von Guanidincarbonat und Brom je 1 Mol. auf einander einwirken; auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Bromid in gelben Prismen oder seideglänzenden gelben Nadeln ab, während Bromhydrat in Lösung bleibt. Diese Verbindung bildet sich auch aus dem oben erwähnten Oele, wenn dasselbe längere Zeit mit seiner Mutterlauge in Berührung bleibt. Monobromguanidin löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und heifsem Benzol, schwer in Wasser, fast gar nicht in Petroleumäther. An der Luft sowohl wie in Lösung zersetzt es sich leicht unter Bromwasserstoffabgabe; durch Silbernitrat wird es erst beim Erwärmen angegriffen; beim Erhitzen für sich verpufft es gegen 100°. Aus seiner Lösung in Bromwasserstoffsäure krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten Guanidinbromhydrat. *Guanidinbromhydrat* und *Brom* vereinigen sich zu oben beschriebenem Additionsproducte. — Auf

(1) Ber. 1878, 619, 1600.

Guanidinacetat wirkt Brom ähnlich, nur weniger energisch wie auf das Carbonat; *Guanidinnitrat* dagegen wird von Brom nicht angegriffen. — *Chlor* setzt sich mit *Guanidincarbonat* zu dem Chlorhydrat und einem gelben, amorphen Körper um; *Bleichkalk* reagirt auf das Carbonat sehr heftig unter Entwicklung chlorhaltiger Gase. Die Reaction wird gemäfsigt, wenn eine klare Bleichkalklösung zu einer schwach essigs. Lösung von Guanidin gefügt wird; es scheiden sich gelbe Nadeln von *Monochlorguanidin* aus, die den Eigenschaften nach der Bromverbindung sehr ähnlich sind. Zur Reinigung wird das Chlorid in heifsem Benzol gelöst und daraus durch Petroleumäther gefällt. Monochlorguanidin ist relativ beständig, es verpufft bei 150°. Wirkt Bleichkalk auf eine stark essigs. Guanidinlösung, so scheidet sich ein röthliches Oel ab, welches an der Luft zu sehr unbeständigen Krystallen erstarrt, unter Wasser sich aufbewahren läfst, mit der Mutterlauge in Berührung oder in trockenem Zustande, in diesem Fall unter sehr heftiger Explosion, sich zersetzt. Die aus ihm entstandenen Krystalle verwandeln sich bald in Guanidinchlorhydrat. — *Chlor* und *Guanidinnitrat* wirken heftig auf einander ein unter Entstehung einer amorphen Substanz. Die Einwirkung von *Jod* auf *Guanidin*salze untersuchte J. Kamenski (1) und, allerdings in sehr fragmentarischer Weise, v. Rechenberg (2). Nach Ersterem entsteht *Guanidinjodhydratdijodid* CN_3H_5, HJ, J_2 bei Einwirkung jodhaltiger Jodwasserstoffsäure auf das Carbonat; dasselbe krystallisirt in jodfarbenen, prismatischen Formen und ist an der Luft ziemlich beständig. v. Rechenberg liefs Jod unter verschiedenen Bedingungen auf Guanidincarbonat und auf Nitrosoguanidin einwirken; da von den entstehenden Krystallen kaum mehr als der Schmelzpunkt (195° resp. 190° und 210°) angegeben ist, mag wegen der Details dieser Arbeit auf das Original verwiesen sein. *Nitrosoguanidin* (3) stellte von Rechenberg dar, indem Er concentrirte Salpetersäure zu einem Gemenge gleicher Moleküle

(1) Ber. 1878, 619. — (2) Ber. 1878, 870. — (3) JB. f. 1877, 352.

von Guanidincarbonat und Kaliumnitrit tropfen liefs, bis vollständige Lösung eintrat; beim Erkalten scheidet Nitrosoguanidin sich ab.

M. Nencki (1) erhielt *Guanidinkohlensäureäther*

$HNC(NHCO_2C_2H_5)_2$

aus *Chlorkohlensäureäther* und *Guanidin* (2). Das durch alkoholisches Ammoniak aus demselben entstehende *Guanolin* ist wohl *Guanidinmonokohlensäureäther* $CN_3H_4(CO_2C_2H_5)$; das in rhombischen Säulen krystallisirende *Nitrat* besitzt die Formel $C_8N_6H_{18}O_4NO_3H$.

Nach O. Landgrebe (3) bildet sich beim Kochen gemischter alkoholischer Lösungen von *α-Dicyantriphenylguanidin* (4) und *Anilinchlorhydrat* oder *Toluidinchlorhydrat* *β-Dicyantriphenylguanidin* (5). Letzteres wird von alkoholischen Alkalien erst bei mehrstündigem Erhitzem auf 100° im geschlossenen Rohr angegriffen und in Anilin, Ammoniak, Oxalsäure und Kohlensäure gespalten. — *Dicyanditolylguanidin* (5) und *Anilinchlorhydrat* wirken in kochendem Alkohol unter Entstehung von *β-Dicyanditolylphenylguanidinchlorhydrat* auf einander ein, welches rothe, in Wasser schwer lösliche Nadeln bildet. Die entsprechende *Base*, $C_{23}H_{21}N_5 + {}^1/_2 H_2O$, krystallisirt in gelben Nadeln, die unter gleichzeitigem Verluste des Krystallwassers bei 110 bis 115° schmelzen, in Wasser fast unlöslich, in heifsem Alkohol leicht löslich sind und aus denen ein in Alkohol schwer lösliches, orangegelbes, amorphes *Chloroplatinat* $2(C_{23}H_{21}N_5 . HCl)PtCl_4$ sich erhalten läfst. Beim Erhitzen mit Salzsäure liefert die Base *Ditolylparabansäure*. Das Harz, welches sich neben letzterer bei ihrer Darstellung aus *Ditolyloxalylguanidin* bildet (6), besteht aus *β-Dicyantritolylguanidinchlorhydrat* und verwandelt sich durch Waschen mit Alkohol und Lösen in demselben in braune, goldig glänzende Nadeln. Die freie *Base* besteht aus hellgelben, wasserfreien Nadeln vom Schmelzpunkt 184°. Die correspondirenden Phenyl-

(1) J. pr. Chem. [2] 17, 237. — (2) JB. f. 1874, 819. — (3) Ber. 1878, 973. — (4) JB. f. 1870, 758. — (5) JB. f. 1877, 344. — (6) JB. f. 1877, 345.

verbindungen verhalten sich ganz analog. Die zuletzt beschriebene Tolylverbindung geht beim Kochen mit Salzsäure in *Ditolylparabansäure* über. Zu deren *Darstellung* empfiehlt Landgrebe jetzt, zur kochenden alkalischen Lösung von *Dicyanditolylguanidin* so lange Salzsäure zu setzen, bis die Lösung sich weingelb gefärbt hat (1) und dann mit Wasser die Parabansäure auszufällen. — Da hiernach die *substituirten Parabansäuren* Zersetzungsproducte der β-Dicyanguanidine sind, schreibt Landgrebe diesen letzteren die J. B. f. 1877, 346 gegebene Formel zu. — *α-Dicyanditolylguanidin* wird weder beim Erhitzen für sich noch beim Erwärmen mit Alkohol in die β-Verbindung verwandelt. — Aus *Ditolyloxalylguanidin* und *Anilin* entstehen nur *Ditolylguanidin* und *Ditolyloxamid*; hiernach ist die frühere Angabe zu berichtigen.

Urethane, Harnstoffe, Sulfoharnstoffe.

E. Haushofer (2) hat *Methyluraminchloroplatinat* $(C_2H_8N_3Cl)_2PtCl_4$ gemessen; dasselbe krystallisirt monosymmetrisch: a : b : c = 0,7322 : 1 : 0,5942; β = 76°47′. Beobachtete Formen: ∞P (110); ∞P∞ (010); 0P (001); P ($\bar{1}$11); —P (111). Gemessen: (110) : (1$\bar{1}$0) = 70°58′; (001) : (111) = 39°33′; (001) : (110) = 79°16′; (111) : (110) = 39°46′; (110) : (010) = 54°33′; vollkommen spaltbar nach ∞P∞. — Das entsprechende Goldchloriddoppelsalz $(C_2H_8N_3Cl)AuCl_3$ krystallisirt rhombisch: a : b : c = 0,9867 : 1 : 0,4993. Beobachtete Formen: ∞P (110); ∞$\bar{P}$2 (210); ∞$\bar{P}$∞ (100); ∞$\breve{P}$∞ (010); $\breve{P}$∞ (011); $^5/_4$ $\bar{P}$∞ (504). Die Krystalle erscheinen gewöhnlich säulenförmig durch Vorwalten von ∞P. Gemessen wurden: (010) : (110) = 45°23′; (010) : (011) = 63°28′; (201) : (100) = 26°30′; (110) : (100) = 44°27′; (2$\bar{1}$0)

(1) Die vorübergehende braune Färbung rührt von *β-Dicyanditolylguanidin* her. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 75, 76.

(210) = 52°13′. Spaltbarkeit vollkommen nach 0 P; starker Glasglanz auf allen Flächen. Die Achsenebene liegt parallel (010).

Nach H. Fenton (1) wird aus *Harnstoff* in alkalischer Lösung durch *unterchlorige Säure* nur die Hälfte des Stickstoffs in Freiheit gesetzt; die andere Hälfte bleibt nach folgender Gleichung als Cyanat in Lösung:

$$2\,CN_2H_4O + 3\,NaClO + 2\,NaHO = 2\,NaCNO + N_2 + 3\,NaCl + 5\,H_2O.$$

Rührt die alkalische Reaction von einem Carbonate her, so wird aller Stickstoff entwickelt. Fenton giebt an, auch aus Ammoniaksalzen werde der Stickstoff weder durch unterchlorige (Verlust ca. 25 Proc.) noch durch unterbromige (Verlust ca. 1 Proc.) Säure vollständig entwickelt; Er scheint das Knop-Wagner'sche Verfahren (2) nicht zu kennen.

Nach C. Boettinger (3) wird *Harnstoff* durch concentrirte *Blausäure* und wenig Salzsäure bei 95 bis 100° in Ammoniumcarbonat übergeführt. Boettinger betont besonders, bei dieser Reaction werde die Blausäure nicht verändert, obgleich dieselbe sich nach Ihm in eine schwarze kohlige Masse verwandelt! Ferner macht Boettinger darauf aufmerksam, dafs Blausäure gleichzeitig oxydirend und reducirend wirken könne.

E. Mulder (4) stellte mit Hülfe von *Cyanessigsäurechlorid Cyanacetylharnstoff* und *Cyanacetyldimethylharnstoff* dar. Der erstere bildet feine Nadeln oder Tafeln, die sich in Wasser und in Alkohol nur wenig lösen und bei 200 bis 210° unter Zersetzung schmelzen. Ihn zu verseifen und dadurch *Barbitursäurehydrat* zu erhalten gelang nicht. — *Cyanacetyldimethylharnstoff* krystallisirt in Nadeln, welche bei 260° sich noch nicht verändern. Durch salpetrige Säure scheint er in *Murexoïn* oder einen analogen Körper übergeführt zu werden. — Die *Anhydride* der *Malonsäure* und *Cyanessigsäure* liefsen sich nach

(1) Chem. News 37, 211; Chem. Soc. J. 1878, 33, 300. — (2) JB. f. 1860, 631; f. 1874, 972. — (3) Ueber die Einwirkung von Blausäure auf Harnstoff. Darmstadt, Druck von G. Otto. — (4) Bull. soc. chim. [2] 29, 531.

der Perkin-Linnemann'schen Methode (1) durch Erhitzen der Säuren mit Acetylchlorid nicht darstellen; aus *malonsaurem Silber*, aus saurem und neutralem *Natriummalonat* konnte nach erwähnter Methode das Anhydrid gleichfalls nicht erhalten werden. *Neutrales Natriummalonat* bildet zerfließliche Krystalle der Formel $CH_2(CO_2Na)_2 + H_2O$; ein *saures Silbermalonat* ließ sich aus dem entsprechenden Natriumsalze nicht darstellen. Auch die *Chloride* der *Malonsäure* und der *Aethylmalonsäure* bilden sich nicht beim Arbeiten nach den üblichen Methoden. Dagegen wurde *Cyanacetylchlorid* als farbloses Oel ausgefällt, wenn das Reactionsproduct von Fünffach-Chlorphosphor auf Cyanessigsäure mit Schwefelkohlenstoff versetzt wurde. Es geht allmählich in eine dunkelgefärbte Masse über, welche sich in Aether und Schwefelkohlenstoff mit Hinterlassung eines rothen Körpers löst.

C. O. Cech (2) erhielt eine *Substanz* von der Zusammensetzung $C_4H_8Cl_2N_4O_2$ als Er in geschmolzenen *Harnstoff* (10 g) kleine Portionen von *Trichlormilchsäure* eintrug; sobald die Schmelze in kaltem Wasser sich nicht mehr löst, ist die Reaction beendet. Wenn man stark erhitzt, entstehen andere Producte; oft verkohlt die Masse vollständig. Die weiße, erdartige Schmelze wird mit Alkohol und Wasser gewaschen und das rückbleibende Pulver mehrmals aus heißem Wasser umkrystallirt. Die so erhaltenen langen Nadeln besitzen obige Zusammensetzung; sie verkohlen bei 203°.

Nach Versuchen von C. Böttinger (3) ist der gelbe *Acetylenharnstoff* keine besondere Verbindung, sondern mit noch unbekannter Substanz verunreinigter weißer *Acetylenharnstoff* (4). Durch Umkrystallisiren aus Säuren, durch Erhitzen ihrer wässerigen Lösung mit Bleisuperoxyd auf 125° oder mit Thierkohle wird die gelbe Verbindung in die weiße verwandelt. Durch Erhitzen von Acetylenharnstoff mit verdünnter Salz- oder Schwe-

(1) JB. f. 1867, 466; f. 1872, 888; vgl. auch Anschütz, JB. f. 1877, 667. — (2) Ber. 1878, 726. — (3) Ber. 1878, 1784. — (4) JB. f. 1877, 349.

felsäure auf 125° wird derselbe in Kohlensäure, Ammoniak, Harnstoff und eine andere stickstoffhaltige Substanz zersetzt. Kaliumpermanganat oxydirt den Acetylenharnstoff in schwach ammoniakalischer heifser Lösung zu Kohlensäure und Ammoniak. Durch Barythydrat spaltet sich Acetylenharnstoff wesentlich in Kohlensäure und Ammoniak; in nur geringer Menge entsteht Oxalsäure. Auch nach Schiff's Methode (1) erhielt Böttinger die gelb gefärbte Verbindung. — Bei der *Darstellung* von *Glyoxal* nach Lubavin (2) bildete sich *Glyoxylsäure*, wenn die Oxydation erst beim Eindampfen der Oxydationsflüssigkeit stattfand. Diese Säure liefs sich auch in den Mutterlaugen des gelben Acetylenharnstoffs nachweisen. Die verunreinigende Substanz des letzteren besteht überdiefs nicht aus Allantoïn.

Nach S. M. Losanitsch (3) erhält man aus *Tetranitrodiphenylharnstoff* (4) beim Uebergiefsen und nachherigem Kochen mit *alkoholischer Kalilauge* eine erst rothe, dann grün werdende Kaliumverbindung, welcher die Formel $CO\begin{cases}NKC_6H_3(NO_2)_2\\NKC_6H_3(NO_2)_2\end{cases}$ zukommt. *Kaliumtetranitrodiphenylharnstoff* verwandelt sich in Berührung mit Wasser in einen rothen, beim Kochen damit in einen gelben Niederschlag; der letztere besteht aus *Dinitranilin* (5). In ähnlicher Weise zersetzt sich die Kaliumverbindung in alkoholischer Lösung. Auch Säuren wirken ähnlich auf sie; doch wird in letzterem Falle die Hauptmenge der Verbindung in Tetranitrodiphenylharnstoff zurückverwandelt. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes erfolgt eine explosionsartige Zersetzung unter Bildung von Blausäure und Ausscheidung von Kohle. — Auch mit anderen Basen vereinigt sich der Tetranitrodiphenylharnstoff; doch sind diese Verbindungen höchst unbeständig. Die gelben Nadeln des *Calciumsalzes* zerfallen, sobald sie von der Mutterlauge getrennt werden, und das rothe *Ammoniumsalz* dissociirt beim Verdunsten seiner Lösung. Wässerige Kalilauge

(1) JB. f. 1877, 346. — (2) JB. f. 1875, 477. — (3) Ber. 1878, 1539. — (4) JB. f. 1877, 347. — (5) JB. f. 1870, 522.

wirkt auf den Harnstoff überdies anders wie alkoholische. Der *Tetranitrodiphenylharnstoff* wird zweckmäßsig aus *Diphenylguanidin* oder *Carbanilid* durch Erhitzen mit concentrirter *Salpetersäure* dargestellt. Hierbei bildet sich auch etwas Pikrinsäure und ein gelber, bei 204° schmelzender Körper, der sich in den letzten Mutterlaugen findet, in kugelförmig gruppirten Nadeln krystallisirt und welcher mit dem Tetranitrodiphenylharnstoff isomer zu sein scheint. — Der weifse Körper, welcher aus *Phenylsenföl* und *Glycerin* durch Kalilauge erhalten wurde (1), erwies sich als *Thiocarbanilid.*

A. Bernthsen und H. Klinger (2) wiesen nach, dafs die Verbindungen von *Jodalkylen* und *Thioharnstoff* (3) ganz den Charakter von *Sulfinverbindungen* besitzen und dafs dieselben Jodide starker Basen sind. — *Jodmethylthioharnstoff* bildet bei 177° schmelzende Prismen, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Beim Schütteln der wässerigen Lösung mit Chlorsilber wird das Jod durch Chlor substituirt; das *Chloroplatinat* bildet kleine verwachsene Prismen von der Zusammensetzung $(CSN_2H_4CH_3Cl)_2PtCl_4 + H_2O$ (4). Es verwittert schon an der Luft und verliert bei 110° sein Krystallwasser vollständig. Beim Eintragen von Silberoxyd in die wässerige Lösung des Jodids bildet sich Jodsilber und eine starke Base, welche indessen nicht isolirt wurde und aus deren Lösung das oben beschriebene Chloroplatinat erhalten werden konnte. Die Lösung der Base, welche mit Metallsalzen charakteristische Niederschläge giebt, hinterläfst beim freiwilligen Verdunsten Krystalle, welche nach einiger Zeit basische Reaction nicht mehr zeigen. Beim Schütteln des in Wasser gelösten Jodmethylthioharnstoff mit Quecksilberoxyd bilden sich *Cyanamid* resp. *Dicyandiamid* und eine gelbe flockige Substanz, die beim Erhitzen in Quecksilberjodid und Schwefelmethyl sich spaltet. — Der isomere *jodwasserstoffsaure Methylthioharnstoff* $CSNH_2 . NHCH_3 . HJ$ ist eine grofsblätterig krystallisirende

(1) JB. f. 1877, 336. — (2) Ber. 1878, 492. — (3) JB. f. 1875, 718, 719. — (4) Neben dieser Verbindung scheinen auch löslichere Chloroplatinate zu entstehen.

Verbindung, welche schon unter 100° schmilzt und aus der ein in centrisch gruppirten, gebogenen und verästelten Nadeln krystallisirendes *Chloroplatinat* gewonnen werden kann. Er giebt auf Zusatz von Silbernitrat eine Fällung von Jodsilber und einer *Silberverbindung* des *Methylthioharnstoff*; aus der Lösung der isomeren Substanz scheidet sich bei gleicher Behandlung nur Jodsilber ab. Durch Silberoxyd wird das Methylthioharnstoffjodid unter Bildung von *Methylcyanamid* sofort entschwefelt. — Ein dem Jodmethylthioharnstoff ganz analoges Verhalten zeigt der *Jodäthylthioharnstoff*, nur daſs aus diesem auch unter dem Einfluſs von Silberoxyd sich sehr leicht Cyanamid bildet. — Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzen sich diese Additionsproducte unter Bildung von Blausäure und noch nicht untersuchten theils amorphen, theils krystallisirenden Substanzen, von denen letztere in erstere durch Erhitzen überzugehen scheinen.

Nach W. Rudneff (1) entsteht bei Einwirkung von *Jod* auf *Diphenylthioharnstoff* auch *Anilinjodhydrat*, und der Verlauf dieser Reaction ist nach Ihm wie folgt auszudrücken :

$$3\,CS(NHC_6H_5)_2 + J_2 = 2\,CSNC_6H_5 + CN_3H_4(C_6H_5)_3HJ + C_6H_5NH_2 . HJ + S.$$

Führt man die Reaction in weingeistiger Lösung aus, so ist die Ausbeute an Senföl nicht gröſser wie 16 Proc.; arbeitet man mit Benzollösung, so steigt die Ausbeute auf 60 Proc. — Bei Einwirkung von *Jod* auf *äthylthiocarbaminsaures Aethylamin* bilden sich auſser *Senföl* und Aethylaminjodhydrat auch Schwefel, Schwefelkohlenstoff und *Diäthylthioharnstoff*. Der bei dieser Reaction freiwerdende Jodwasserstoff bildet mit thiocarbaminsaurem Salze Schwefelkohlenstoff; die ganze Reaction ist durch folgende Gleichung auszudrücken :

$$5\,CS(NHC_2H_5)(SNH_3C_2H_5) + 3\,J_2$$
$$= 2\,CSNC_2H_5 + 2\,CS_2 + 6\,C_2H_5NH_3J + 3\,S + CS(NHC_2H_5)_2.$$

Bei Einwirkung von *Jod* auf *Diäthylthioharnstoff* entstehen Schwefel und Jodwasserstoff; es wird jedoch kein Aethylsenföl erhalten.

(1) Ber. 1878, 977 (Corresp.).

G. Magatti (1) erhielt durch Ueberleiten von Schwefelsäureanhydrid über *Phenylsenföl* unter Bildung von schwefliger Säure einen Körper von der Formel $C_7H_5NS_2O_3$, der aus Benzol in bei 180 bis 183° schmelzenden Krystallen anschiefst. Derselbe ist in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig nicht, löslich dagegen in siedendem Benzol, Chloroform und Nitrobenzol. Mittelst Wasser bei 100° unter Druck spaltet er sich in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Sulfanilsäure, wonach dem Körper die wahrscheinliche Constitution $C_6H_4\langle\begin{matrix}NH\text{-}C{=}S\\ SO_2\text{-}O\end{matrix}$ zukommt.

B. Rathke (2) fand, dafs wahrscheinlich *Biguanid* $NH_2C(NH)_2C(NH)(NH_2)$ neben *Thiodicyandiamin* sich bildet bei Einwirkung von Sulfocarbonylchlorid oder Fünffach-Chlorphosphor auf Schwefelharnstoff (vgl. S. 345). Wird das Filtrat von oxalsaurem Thiodicyandiamin mit Ammoniak und Kupfersulfat versetzt, gekocht und vom niederfallenden Schwefelkupfer getrennt, so krystallisirt, oft erst nach längerer Zeit, das Sulfat einer kupferhaltigen Base aus, welchem durch Natron die Säure entzogen werden kann. Aus heifser Natronlauge, in welcher sie sich mit tief amaranthrother Farbe löst, krystallisirt die Base in rothen quadratischen Blättchen, die wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_4N_{10}H_{12}Cu + 2H_2O$ haben. In Säuren löst sich die Verbindung mit blauer Farbe; durch Kochen dieser Lösungen mit Ammoniak oder Kupferoxyd entstehen die rosenrothen *Salze* der kupferhaltigen Base, von denen das *Chlorid* sich leichter löst wie das *Sulfat*. Diese Salze reagiren neutral, die Base stark alkalisch. Schon bei 100° zersetzt sich die Base zum Theil; das Sulfat wird durch Natronlauge unter Entwicklung von Ammoniak angegriffen.

Nach P. Schwebel (3) verläuft die Einwirkung des *Harnstoffs* auf *Tolylglycocoll* nicht so einfach wie die auf *Phenylglycocoll* (4); es bilden sich neben Toluidin *Tolylhydantoïnsäure*

(1) Ber. 1878, 2267. — (2) Ber. 1878, 967. — (3) Ber. 1878, 1128. — (4) JB. f. 1877, 860.

$CO<^{NH_2}_{N(C_7H_7)CH_2CO_2H}$ *Tolylhydantoïn* und ein *Monotolylharnstoff*, welcher verschieden von dem durch Sell (1) dargestellten ist. Schwebel giebt als beste die folgende Methode an. Aequivalente Mengen der beiden Reagentien werden zusammen geschmolzen, wobei sich Ammoniak entwickelt und Toluidin und Wasser überdestilliren; die Schmelze wird mit heifsem Alkohol ausgezogen; hierbei bleibt zum Theil Tolylhydantoïn ungelöst, zum Theil löst es sich, scheidet sich aber sehr schnell wieder aus. Es krystallisirt in feinen weifsen Nadeln, schmilzt bei 210°, ist in kaltem und siedendem Alkohol etwas löslich, in kaltem Wasser geradezu unlöslich und wird weder von Säuren noch von Alkalien angegriffen. Ihm beigemengt ist ein in siedendem Wasser unlöslicher Körper, der sich aus Alkohol umkrystallisiren läfst und starke weifse Nadeln bildet, welche bei 174° schmelzen und sich gegen Säuren und Alkalien indifferent verhalten. — Aus der alkoholischen Lösung der Schmelze scheidet sich bei allmählicher Concentration und schliefslich auf Zusatz von Salzsäure ein Gemenge von Tolylhydantoïnsäure und Tolylharnstoff ab, von denen nur die erstere in Ammoniak sich löst. *Tolylhydantoïnsäure* wird durch Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure als weifses Pulver erhalten, welches, bei fortgesetztem Kochen, in Alkohol sich löst und beim Erkalten in mikroskopischen Nadeln sich wieder abscheidet. Sie zersetzt sich oberhalb 200°. Ihr *Silbersalz* ist ein weifser Niederschag, dessen ammoniakalische Lösung beim Kochen einen prachtvollen Silberspiegel liefert. — Der *Monotolylharnstoff* krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden Nädelchen, die sich in Wasser nicht lösen, von Säuren und Alkalien nicht angegriffen werden und die gegen 200° sich zersetzen.

J. Guareschi (2) studirte die Einwirkung von *Kaliumpermanganat* (welches stets in verdünnter Lösung angewandt wurde) auf verschiedene *schwefelhaltige organische Substanzen.*

(1) JB. f. 1863, 426. — (2) Ber. 1878, 1383 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 8, 240; Sitzungsberichte der Reale Academia dei Lincei, April 1878.

Carbothialdin (1) (in 2 procentiger Lösung) wurde in Schwefelsäure, Blausäure, Kohlensäure und Essigsäure verwandelt. Aus *Thioharnstoff*, *Oxysulfobenzid*, *Diphenylthioharnstoff* wurde die theoretische Menge Schwefelsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten. *Taurin* dagegen wird nur schwierig angegriffen und sein Schwefel unvollständig oxydirt. — Eine mit *Eisenchlorid* versetzte Lösung von *Carbothialdin* bildet Eisensulfocyanat; aus einer salzs. Carbothialdinlösung scheidet sich nach Zusatz von Eisenchlorid die von Zeise als *Hydranzotin* beschriebene Verbindung $NH_2.CS.S_2.CS.NH_2$ ab (2). Hiernach giebt Guareschi dem Carbothialdin die folgende Constitutionsformel: $NH_2.CS.S.N(CHCH_3)_2$; Er betrachtet es also als *Diäthylidenammoniumthiocarbamat* (3).

B. Rathke (4) erhielt *phenylthiocarbamins. Kalium* nach der Gleichung:

$$CS_2 + NH_2C_6H_5 + KHO = C_6H_5NHCS_2K + H_2O;$$

Er vermuthet, dafs der bei dieser Reaction, welche überdies immer das *saure Kaliumsalz* $C_7H_6NS_2K + C_7H_7NS_2$ liefert, zuerst auftretende *Diphenylthioharnstoff* in folgender Weise umgewandelt werde:

$$CS(NHC_6H_5)_2 + CS_2K_2 = 2\,C_6H_5NHCS_2K.$$

Am bequemsten stellt man das saure Salz dar durch 3 bis 4 stündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung gleicher Moleküle *Anilins* und *xanthogens. Kalis*; beim Erkalten scheidet sich zuerst Diphenylthioharnstoff, dann das saure Kaliumsalz aus, während ein Thiocarbamat in Lösung bleibt. Das saure Kaliumsalz, aus lauwarmem Wasser umkrystallisirt, bildet goldgelbe monoklinische durchsichtige Krystalle, die beim Zerpressen und Abdrücken ein weifses Pulver liefern, welches bei circa 30° sich wieder gelblich färbt. Bei 60 bis 70° schmelzen die Krystalle im Krystallwasser; bei gewöhnlicher Temperatur sind sie in weniger als einem Theile Wasser löslich. Beim Erhitzen zersetzt sich die Lösung unter Bildung von Diphenylthioharnstoff

(1) JB. f. 1873, 462 u. 774. — (2) Berzelius' JB. f. 1844, 51 bis 54. — (3) Vgl. Mulder, JB. f. 1868, 651. — (4) Ber. 1878, 988.

und *Phenylsenföl*. Beim Liegen an der Luft zerfällt das Salz in Phenylsenföl und unterschwefels. Kalium, gleichzeitig bildet sich wenig Diphenylthioharnstoff. Durch Salze von Schwermetallen wird das Kaliumsalz unter Bildung von Senföl und Schwefelmetall zersetzt. Kupfervitriol veranlaſst in der Kälte einen schwarzen Niederschlag, der sich allmählich gelb färbt und beim Kochen unter Zersetzung sich wieder schwärzt. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes entstehen Wasser und Diphenylthioharnstoff; durch Säuren wird das Salz in Anilin und Schwefelkohlenstoff zerlegt. — Die Lösung des Kaliumsalzes nimmt groſse Mengen von Anilin auf; beim Erwärmen entwickelt sich aus dieser Lösung Schwefelwasserstoff und scheidet sich Diphenylthioharnstoff ab. Anilin- resp. Ammoniaksalze zersetzen das gelöste Kaliumsalz in der Wärme in Diphenylthioharnstoff, Anilin, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff resp. Diphenylthioharnstoff, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und Schwefelammonium.

M. Nencki (1) macht auf die Identität von *Carbaminsulfoessigsäure* (2) und *Carbaminthioglycolsäure* (3) aufmerksam. Nencki constatirt nochmals die Bildung von Cyansäure beim Erhitzen der Carbaminthioglycolsäure, dagegen konnte Er die Entstehung von *Senfölessigsäure* bei dieser Operation nicht wahrnehmen. Seine Angabe über den Schmelzpunkt der Carbaminsulfoessigsäure hält Nencki aufrecht.

Harnsäure und Abkömmlinge.

Auf Bemerkungen von H. Hill (4) und R. Fittig (5) zu einer Prioritätsreclamation Willgerodt's (4) bezüglich der Aufstellung der *Harnsäureformel* :

(1) J. pr. Chem. [2] 17, 69. — (2) JB. f. 1877, 680. — (3) JB. f. 1877, 681. — (4) Ber. 1878, 1670. — (5) Ber. 1878, 1792.

$$\begin{array}{ccc} NH & . \; C \; . & NH \\ | & & | \\ CO & CO & CO \\ | & & | \\ NH & . \; C \; . & NH \end{array}$$

mufs verwiesen werden.

P. Main (1) giebt der *Harnsäure* die Formel $CH(OH)(NH.CN)_2$; ihre Derivate fafst Er als *Cyamide* der *Tartronsäure*, *Malonsäure*, *Mesoxalsäure* u. s. w. auf; der betreffenden Betrachtungen wegen mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

E. Grimaux (2) erhielt *Alloxantin*, als Er ein Gemenge von *Harnstoff* und *Malonsäure* mit *Phosphoroxychlorid* erhitzte, die in Wasser schwer löslichen braunen Reactionsproducte in Salpetersäure löste und Schwefelwasserstoff in diese Lösung leitete, bis dieselbe auf Zusatz von Barytwasser einen violetten Niederschlag gab. Die filtrirte Flüssigkeit hinterliefs beim Verdunsten im Vacuum Alloxantin. Aehnlich wie Malonsäure verhalten sich *Malonate* und *Oxymalonsäure*.

O. Landgrebe (3) erhielt bei der *Oxydation* von *Ditolylparabansäure* $N_2\left\{\begin{matrix}(C_6H_4CH_3)_2 \\ \left.\begin{matrix}C_2O \\ CO\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ (1 Thl.) mit Kaliumpermanganat (2,15 Thl. in 1 procentiger Lösung) *Parabandibenzoësaures Kalium* $N_2\left\{\begin{matrix}(C_6H_4CO_2K)_2 \\ \left.\begin{matrix}C_2O \\ CO\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ in farblosen irrisirenden Blättchen, welche in Wasser und heifsem Alkohol löslich sind. Das *Baryum-*, *Calcium-*, *Blei-* und *Silbsalz* $C_{17}H_8N_2O_7Ag_2$ sind weifse, krystallinische Niederschläge; das *Kupfersalz* ist grün, das *Eisensalz* gelb, beide gleichfalls schwer löslich und krystallinisch. Aus dem Bleisalz wird durch Schwefelwasserstoff eine in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 158 bis 159° krystallisirende Substanz erhalten, welche die Eigenschaften einer Säure, aber nicht die erwartete Zusammensetzung besitzt.

(1) Chem. News 38, 259. — (2) Compt. rend. 87, 752. — (3) Ber. 1878, 978.

J. Ponomareff (1) erhielt mittelst Schwefelsäure aus allantoïns. Kalium freie *Allantoïnsäure* in Form mikroskopischer Nadeln. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in Harnstoff und *Allantursäure*, welche identisch mit der aus Uroxansäure (2), verschieden von der aus Oxansäure (3) entstehenden Säure ist. Die *Salze* der Allantoïnsäure werden durch Essigsäure nicht zersetzt; Ponomareff stellte die folgenden dar: $C_4H_7N_4O_4Na + H_2O$, $C_4H_7N_4(NH)_4$, $(C_4H_7N_4O_4)_2Ba + 2H_2O$, $(C_4H_7N_4O_4)_2Pb + H_2O$, $C_4H_7N_4O_4Ag$. *Allantoxansäure* ist eine zweibasische Säure; sowohl die neutralen, als auch die sauren *Salze* krystallisiren, entgegen van Embden's Angaben, gut (4). Die neutralen Salze der Alkalien und alkalischen Erden entstehen nur aus den sauren Salzen und werden durch Essigsäure sehr leicht in diese zurückverwandelt; beim Kochen mit Essigsäure zersetzen sich die sauren Salze unter Abgabe von Kohlensäure. Folgende *Salze* sind untersucht worden: $C_4H_2N_3O_4K_2 + H_2O$, $C_4H_2N_3O_4(NH_4)$, $C_4HN_3O_4(NH_4)_2$, $(C_4H_2N_3O_4)_2Ba + 6H_2O$, $C_4HN_3O_4Ba + 2H_2O$, $(C_4H_2N_3O_4)_2Pb + 1^1/_2H_2O$, $C_4HN_3O_4Pb$, $C_4H_2N_3O_4Ag$ und $C_4HN_3O_4Ag_2$. Der saure *Aethyläther* ist eine dicke nicht krystallisirende honigartige Masse, die beim Erhitzen mit Wasser unter Kohlensäureabspaltung zersetzt wird. Aus *saurem allantoxans. Kali* bildet sich beim Kochen mit *Wasser Allantoxaïdin* $C_3N_3H_3O_2$ unter Kohlensäureentwicklung. Am bequemsten wird dasselbe aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff erhalten. Es krystallisirt aus Wasser in kleinen Prismen oder Tafeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern. Beim Erhitzen zersetzt sich Allantoxaïdin unter Bildung von Cyan- und Blausäure, von Ammoniak und einem anderen, sublimirenden Körper. Von kaltem Wasser und von Weingeist wird Allantoxaïdin wenig, von Aether gar nicht aufgenommen. Die wässerige Lösung hat die Eigenschaften einer Säure; beim Neutralisiren mit Alkalien oder Erden bilden

(1) Ber. 1878, 2155 (Corresp.). — (2) JB. f. 1876, 771. — (3) JB. f. 1875, 727. — (4) JB. f. 1878, 752.

sich aus ihr *Biuret* und Ameisensäure. *Alkalisalze* des Allantoxaïdins werden durch Lösen desselben in Alkalien und Versetzen der Lösung mit Alkohol als krystallinische Pulver erhalten. Das *Kaliumsalz* hat die Zusammensetzung $C_3N_3H_2O_2K$, das *Silbersalz* $C_3N_3H_2O_2Ag$. Auch beim Erhitzen mit Säuren oder mit Wasser wird Allantoxaïdin in Biuret und Ameisensäure zerlegt. Durch *Reduction* des *allantoxans. Kalis* durch Natriumamalgam oder Zinkstaub erhielt Ponomareff *Hydroxansäure* $C_8H_{10}N_6O_7$. Diese Säure ist in Wasser schwer löslich; beim Kochen mit Salzsäure oder Salpetersäure erleidet sie keine Veränderung; beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° spaltet sie sich in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ammoniak. Sie ist eine ziemlich starke zweibasische Säure, welche die Kohlensäure und die Essigsäure aus deren Salzen verdrängt. *Saure Salze* konnten nicht erhalten werden, die *neutralen Salze* :

$C_8H_8N_6O_7K_2$, $C_8H_8N_6O_7Na_2$, $C_8H_8N_6O_7(NH_4)_2$, $C_8H_8N_6O_7Mg + 4\,H_2O$, $C_8H_8N_6O_7Ba + 2\,H_2O$, $C_8H_8N_6O_7Pb + 1^1/_2\,H_2O$ und $C_8H_8N_6O_7Ag_2 + 3\,H_2O$

sind ziemlich beständig. Durch Brom und Wasser wird Hydroxansäure beim Erhitzen zu Kohlenoxyden und Biuret oxydirt; Kaliumpermanganat führt dieselbe in alkalischer Lösung in *Allantoxansäure* über. Ponomareff giebt dem Allantoïn, der Allantoxansäure und dem Allantoxaïdin die Formeln :

```
   NH . CHOH               NH . CO                 NH . CO
CO      |          ,  CO        |          ,  CO        |      .
   NH . C : N . CO . NH2   NH . C : N . COOH       NH . C : NH
```

Nach C. Mabery und H. Hill (1) bildet die *Dimethylharnsäure* kleine schiefe Prismen, die bei 100° ein Molekül Krystallwasser verlieren. Aus heifsen gesättigten Lösungen scheidet sich die Säure wie es scheint wasserfrei ab. Die Säure schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur unter Verkohlung und theilweiser Sublimation; sie löst sich in 200 Thl. kochenden und 800 Thl. kalten Wassers. In Eisessig, Alkohol und Aether löst sie sich wenig, von concentrirter Schwefelsäure und Salz-

(1) Ber. 1878, 1829.

säure wird sie, ohne Veränderung zu erleiden, leicht aufgenommen. Ihr *Bleisalz* erhält man beim Erhitzen auf 165° von harns. Blei mit überschüssigem Jodmethyl, welches mit dem gleichem Gewichte Aether verdünnt ist. Nach 15 bis 20 Stunden ist die Reaction beendet. Um die Bildung von Monomethylharnsäure zu verhindern, benutzt man zur Darstellung des Bleisalzes ein harns. Kalium, welches etwas überschüssiges Kalihydrat enthält. *Dimethylharns. Kalium* $K_2C_5(CH_3)_2N_4O_3 . 4H_2O$ krystallisirt in atlasglänzenden Nadeln, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Das *Natronsalz* krystallisirt mit $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser, das *Barytsalz* mit 3 Mol. Das letztere Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich. *Saure Salze*, z. B.: $NaC_5H(CH_3)_2N_4O_3, 2H_2O$, $KaC_5H(CH_3)_2N_4O_3, 1^1/_2H_2O$, $Ba[C_5H(CH_3)_2N_4O_3]_2, 8H_2O$, werden durch Neutralisation der Säure mit Carbonaten und Versetzen der Lösung mit Alkohol erhalten. Beim Erhitzen auf 170° mit concentrirter Salzsäure spaltet sich Dimethylharnsäure in Kohlensäure, *Methylamin*, Ammoniak und *Glycocoll* nach der Gleichung:

$$C_5H_2(CH_3)_2N_4O_3 + 5H_2O = 3CO_2 + NH_3 + 2CH_3NH_2 + C_2H_5NO_2.$$

Mabery und Hill halten es hiernach für wahrscheinlich, daſs die Harnsäure viermal die Gruppe NH enthalte.

H. B. Hill (1) hat das *Pyroxanthin* (2) eingehender untersucht. Nach Hill besitzt diese Substanz die Formel $C_{15}H_{12}O_3$, sie krystallisirt aus heiſsem Alkohol in feinen, glänzend-orangegelben Nadeln mit bläulichem Schimmer, aus Benzol in rothgelben monoklinen Prismen, aus Eisessig in platten, sternförmig gruppirten Nadeln. In der zehnfachen Menge Schwefelkohlenstoff suspendirt und mit $3^1/_2$ Thl. Brom, die in ebensoviel Schwefelkohlenstoff gelöst sind, behandelt, giebt *Pyroxanthin* unter Entwicklung von Bromwasserstoff *Dibrompyroxanthintetrabromid*, dessen Ausscheidung in 24 Stunden vollendet ist. Dasselbe bildet glänzendweiſse trikline Nadeln, welche schon unter

(1) Ber. 1878, 456. — (2) Ann. Chem. Pharm. 91, 148; Gmelin's Handbuch 7, 156; vgl. auch Ber. 1877, 987.

100° unter Schwärzung und Bromwasserstoffabgabe sich zersetzen. Es ist in Aether, Schwefelkohlenstoff, kaltem Chloroform und Benzol schwer löslich; von heifsem Benzol wird es leicht aufgenommen; von kochendem Alkohol oder Eisessig und von heifser concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt. Bromdämpfe wirken auf dieses Bromid unter Entstehung neuer Substanzen. Erhitzt man das Tetrabromid mit Alkohol und Zinkstaub oder fein gepulvertem Antimon, so bilden sich feine hochgelbe Nadeln von *Dibrompyroxanthin* $C_{15}H_{10}Br_2O_3$, die dem monoklinen System angehören, welche bei langsamem Erhitzen unter Schwärzung sich zersetzen, bei schnellem zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen, und die in Benzol, Eisessig, Chloroform und heifsem Alkohol sich leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff sich etwas schwerer lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst Dibrompyroxanthin ohne es zu verändern mit blauer Farbe. Durch Brom wird es, in Schwefelkohlenstoff gelöst, wieder in das Tetrabromid übergeführt. Aus letzterem entsteht es auch beim Erwärmen mit wenig wasserhaltigem Phenol; auf Zusatz von Alkohol scheidet es sich aus der tiefrothen Lösung aus. Dibrompyroxanthin direct aus Pyroxanthin zu erhalten, gelang nicht. In wässeriger Lösung wird Pyroxanthin von Brom unter Bildung einer amorphen gelblichen Substanz angegriffen; bei 100° wird Pyroxanthin von Bromwasser unter Entstehung von Kohlensäure, Bromoform und Oxalsäure vollständig zerstört. Beim Kochen von *Pyroxanthin* mit Zinkstaub und Eisessig, welcher durch Alkohol etwas verdünnt ist, geht Pyroxanthin in Lösung, aus letzterer fällt auf Zusatz von Wasser ein voluminöses, weifses, beim Reiben elektrisch werdendes Pulver. In feuchtem Zustand färbt sich dasselbe an der Luft schwach gelb; es durch Oxydation in Pyroxanthin zurückzuverwandeln, ist nicht gelungen; diese Substanz scheint aus *Hydropyroxanthin* zu bestehen.

Nach G. Salomon (1) gelingt es, durch Einwirkung von *Pankreasferment* auf reines *Blutfibrin Hypoxanthin* und wahr-

(1) Ber. 1878, 574.

scheinlich auch *Xanthin* darzustellen. Das Pankreasferment wurde durch mehrmals wiederholtes Extrahiren von fein verriebener Pankreassubstanz mit Alkohol und Abpressen des Rückstandes erhalten. Der Verdauungsversuch wurde bei schwach alkalischer Reaction und mit nur geringen Fermentmengen angestellt. Nach 24 Stunden wird das Gemisch von ungelöstem Fibrin abgegossen, angesäuert, aufgekocht, filtrirt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit Alkohol extrahirt, der Auszug verdunstet, mit Wasser aufgenommen, mit Ammoniak und nach dem Filtriren mit Silbernitrat versetzt. Der jetzt entstehende grauweifse, in Ammoniak unlösliche Niederschlag wird in heifser Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,1 gelöst; beim Erkalten fallen salpeters. Silber und Hypoxanthin aus, in Lösung bleibt wahrscheinlich Xanthin. Auch als Product einfacher Fäulnifs wurde Hypoxanthin mehrmals gefunden; mäfsige Grade der Fäulnifs sind für seine Bildung günstiger als fortgeschrittene Putrescenz.

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

Eltekoff (1) erhielt ein Gemenge der Kohlenwasserstoffe C_6H_{12} und C_7H_{14}, als Er molekulare Mengen von *Amylen* und Methyljodid mit wenig überschüssigem wasserfreiem Bleioxyd auf 210 bis 215° 7 bis 8 Stunden lang erhitzte. Durch Behandlung mit Brom liefs sich daraus mit Leichtigkeit ein bei 139 bis 140° schmelzender, unter theilweiser Zersetzung flüchtiger Körper $C_6H_{12}Br_2$ gewinnen, während verdünnte Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. Wasser), die das Kohlenwasserstoffgemenge leicht auflöste, daraus eine Verbindung 2 ($C_7H_{16}O$), H_2O bildete, welche aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser fällbar war und sich ihrer Zusammensetzung nach als das *Hydrat* des *Pentamethyläthols* (2) erwies. Auch Chlorwasserstoffsäure wirkte

(1) Ber. 1878, 412 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **29**, 369 (Corresp.). — (2) A. Butlerow, JB. f. 1875, 285.

auf das Kohlenwasserstoffgemenge ein. — Aehnliche Arbeiten, welche wie die eben berührten die *Synthese ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Olefine)* bezweckten, sind auch von Julie Lermontoff (1) ausgeführt.

Derselbe (2) hat gefunden, dafs aus Alkoholjodiden, -bromiden und -chloriden durch Erhitzen mit Bleioxyd auf 220 bis 225° ebenfalls ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen. *Isobutyljodid* zersetzt sich dabei völlig nach der Gleichung $C_4H_9J = C_4H_8 + HJ$; *Isoamyljodid* giebt Amylen, Aethyljodid *Aethylen*.

S. Cloëz (3) erhielt durch Einwirkung von Wasser auf *Manganeisen* neben Wasserstoff dieselben *Kohlenwasserstoffe*, die aus Spiegeleisen durch verdünnte Säuren entstehen (4). Auf eine Eisensorte, welches 38,2 Proc. Mangan und 56,5 Proc. Eisen enthielt, wirkte das Wasser erst bei einer Temperatur von über 300°, auf zwei andere Sorten, welche 85,4 resp. 81,8 Proc. Mangan und 5,7 resp. 9,5 Proc. Eisen enthielten, wirkte es schon bei 100°.

J. Coquillion (5) hat Seine (6) Studien über die Zersetzung der *Kohlenwasserstoffe* durch glühenden Palladiumdraht fortgesetzt und auch das Verhalten derselben gegen Platindraht untersucht. Während die trockenen Gase Wasserstoff und Abscheidung von Kohle geben, bilden die *feuchten* Gase mit glühendem Palladiumdraht zusammengebracht Kohlenoxyd und Wasserstoff. Ist Sauerstoff zugegen, so wird natürlich auch daneben Kohlensäure gebildet. *Aethan* wird hierbei leichter als *Aethylen* zerlegt, *Acetylen* hingegen leichter als Aethan. — Platindraht läfst sich nur bei gewisser Verdünnung statt Palladiumdraht anwenden, da schon bei einem 7 procentigem Kohlenwasserstoff Explosion eintritt. Dieses Verhalten der Drähte benutzt Coquillion zur Construction eines tragbaren *Gasmefsapparats* (grisoumètre).

(1) Ber. 1878, 413 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 29, 370 (Corresp.). — (2) Ber. 1878, 414 (Corresp.). — (3) Compt. rend. 86, 1248. — (4) JB. f. 1877, 361. — (5) Compt. rend. 86, 1197; 87, 795. — (6) JB. f. 1877, 361.

Ausgehend von der Ansicht, dafs bei der Abspaltung der Wasserstoffsäuren bei der Bildung von *Kohlenwasserstoffen* aus Halogenverbindungen immer das Halogen von einem Kohlenstoff geht, der demjenigen benachbart ist, wovon der Wasserstoff abgeht (nicht also Halogen und Wasserstoff von demselben Kohlenstoff) — hat Eltekoff (1) das bei 51° siedende *Valerylen* näher studirt, welches aus dem *Methyläthyläthylenbromür* (2) sich bildet und den in Schwefelsäure unlöslichen Antheil des käuflichen Valerylens ausmacht. Es geht durch Oxydation mit Chromsäuremischung in Propionsäure und Essigsäure über und besitzt daher die Constitution $C_2H_5-C{\equiv}C-CH_3$.

Nach W. Kelbe (3) entsteht aus dem sogenannten *Harzöl* (4) durch Erhitzen mit Schwefel auf 200° unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein *Kohlenwasserstoff*, der in weifsen perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, bei 94 bis 95° schmilzt und bei der Destillation in einen bei 86° schmelzenden Körper mit 91,5 Proc. C und 8,5 Proc. H übergeht. Letzterer krystallisirt in Nadeln. Die bei 94° schmelzende Substanz läfst sich auch aus Harzöl und Phosphorpentachlorid erhalten.

V. Merz und W. Weith (5) untersuchten eine ganze Reihe von *Kohlenwasserstoffen der Fettreihe* in ihrem Verhalten gegen eine erschöpfende Bromirung. *Jodmethyl*, welches zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, sodann auf 80° und endlich bis 200° bei jeweiliger Steigerung um 20°, im Ganzen 50 Stunden, mit überschüssigem Brom in Berührung kam, wird in *Perbrommethan (Tetrabromkohlenstoff)* (6) verwandelt. Letzteres verflüchtigt sich leicht an der Luft und giebt mit Anilin und alkoholischem Kali einen dem Isocyanür gleichenden Geruch. Destillirt man dasselbe bei starkem Feuer, so condensirt es sich zu Tetrabromäthylen und leitet man die Dämpfe durch ein rothglühendes Rohr, so lagert sich an der erhitzten Stelle neben viel Kohle *Perbrombenzol* (7) an. Letzteres bildet sich auch

(1) Bull. soc. chim. [2] [illegible], 210 (Corresp.). — (2) Vgl. JB. f. 1877, 365. — (3) Ber. 1878, 2174. — (4) JB. f. 1878, 1094. — (5) Ber. 1878, 2235 u. 2244. — (6) Bolas und Groves, JB. f. 1870, 390 und JB. f. 1871, 378. — (7) Vgl. Gefsner, JB. f. 1876, 369.

aus dem Perbrommethan durch Erhitzen im verschlossenen Rohr auf 350° oder höher während etwa 100 Stunden. — *Jodäthyl* liefert nach dem allmählichen Erhitzen auf 250° mit Brom *Hexabromäthan* neben *Tetrabromäthylen* (53° Schmelzpunkt) (1). — *Allylbromid* verwandelt sich bei 210° mit Brom in *Pentabrompropylen* (2) und dieses mit jodhaltigem Brom gegen 250° unter starker Kohlebildung in Perbrommethan neben Perbromäthylen und Hexabromäthan. (Vorstehende Untersuchungen sind in Gemeinschaft mit Wahl und Etzweiler durchgeführt.) — *Normales Jodbutyl* wird durch Brom zwischen 160 und 260° in Perbromäthylen gespalten, *Isobutylbromid* zwischen 150 und 170° während 70 Stunden in *Hexabromisobutan* ($C_4H_4Br_6$) verwandelt; erhitzt man dieses mit neuen Mengen Brom auf 320 bis 340° während etwa 24 Stunden, so wird eine bei 52 bis 53° schmelzende Substanz von der Formel $C_4H_2Br_6$ *(Hexabrombutylen)* gebildet. — *Isoamylenbromür* giebt mit jodhaltigem Brom keine glatten Resultate. — *Jodhexyl* geht zwischen 130 und 175° vollständig durch Brom in einen *Körper* C_6Br_8 über, welcher durch weiteres Erhitzen bis 220° unter Verlust von Brom in *Perbrombenzol* sich umsetzt. Der Körper C_6Br_8 krystallisirt aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff in langen dünnen, scheinbar rhombischen Prismen, die in Alkohol und Aether wenig, dagegen reichlich in heißem Benzol, Toluol, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich sind. Bei 200° verwandeln sie sich in Perbrombenzol, ohne vorher dabei zu schmelzen. Durch sein Verhalten gegen rauchende Salpetersäure, mit Hülfe deren er bei 180° völlig oxydirt wird, kennzeichnet sich der Kohlenwasserstoff C_6Br_8 eher als ein Fettkörper als ein Benzolderivat. Uebrigens bilden sich bei der in Rede stehenden Reaction als Zwischenproducte die *Körper* $C_6H_4Br_8$ (bei 130 bis 140°) und $C_6H_6Br_8$ sowie $C_6H_8Br_6$ (bei 120 bis 130°). Der erstere läßt sich, da er Rhomboëder bildet, von den Nadeln

(1) Vgl. Lennox, JB. f. 1861, 652; Völkel, Ann. Chem. Pharm. 41, 117; Poselger, JB. f. 1847 u. 1848, 880. — (2) Vgl. Henry (Propargylpentabromür), JB. f. 1874, 344 und Oppenheim, JB. f. 1865, 492.

des Bromkohlenstoffs absondern; aus Benzol mehrfach umkrystallisirt, zeigt er anfangs den Schmelzpunkt 184°, beim Wiederschmelzen 178°. Die Körper $C_6H_6Br_8$ und $C_6H_8Br_6$ fanden sich in der bromhaltigen Lösung, aus welcher Perbrombenzol und $C_6H_4Br_8$ sich abgeschieden hatten. Um sie daraus zu gewinnen, wurde diese mit Natronlauge versetzt, die abgeschiedene syrupartige Masse durch Behandeln mit Aether in ein braunes krystallinisches Pulver übergeführt und dieses aus heifsem Ligroïn umkrystallisirt. Zur weiteren Reinigung löst man dieses in heifsem Benzol und versetzt bis zur beginnenden Trübung die Lösung mit Alkohol. Die letztere scheidet nach dem Erkalten und theilweisen Verdunsten neben concentrisch gruppirten grofsen lanzettförmigen weifsen Nadeln in Drusen auf diesen sitzende grünlich durchscheinende Säulen mit zugespitzten Enden ab, während sich aus den letzten Mutterlaugen hiervon der Körper $C_6H_4Br_8$ *(Octobromhexylen)* absetzte. Die Säulen, welche zur völligen Reindarstellung aus alkoholhaltigem Benzol umkrystallisirt wurden, erwiesen sich als *Octobromhexan* $C_6H_6Br_8$ (1), die Nadeln als *Hexabromhexan*. Ersteres schmilzt bei 135° und ist in Aether wie Benzol reichlich löslich; das Hexabromhexan löst sich in diesen Lösungsmitteln gleichfalls reichlich und schmilzt bei 152°.

E. Frankland und L. Dobbin (2) zeigten, dafs durch Zersetzung des *Jodäthyls* mittelst Zink *Aethylen* entsteht. Dasselbe wurde nach dem Waschen mit Alkohol und Schwefelsäure durch Antimonchlorid absorbirt und als Aethylenchlorür am Siedepunkte erkannt.

F. Landolph (3) erhielt durch Einwirkung von Fluorbor auf *Aethylen* einen Körper von der Formel $C_2H_4BFl_2$. Die Operation geschieht der Art, dafs man in einem, dem directen Sonnenlicht ausgesetzten Ballon, bei einer Temperatur von 25 bis 30°, zu gleicher Zeit Fluorbor und Aethylengas, das durch

(1) Vgl. Henry, JB. f. 1874, 354. — (2) Chem. Soc. J. 1878, 545. — (3) Compt. rend. 86, 672; vgl. JB. f. 1877, 324 und diesen JB. S. 320.

Kali gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet wird, eintreten läfst. Der neue Körper bildet eine an der Luft rauchende bei 124 bis 125° siedende Flüssigkeit von ätherischem Geruch und der Dichtigkeit 1,0478 bei 23°.

E. Mulder und G. J. W. Bremer (1) erhielten einen Körper von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_4H_6Cl_2O_2$, als sie trocknes *Aethylen* mit einem Ueberschufs von Unterchlorigsäureanhydrid in den unteren Theil eines aufrecht stehenden Verbrennungsrohrs einführten. Das Rohr war dabei vor dem Lichte geschützt, das Aethylen wurde aus einem Gasometer und das Unterchlorigsäureanhydrid derartig zugeleitet, dafs man gereinigtes Chlor durch drei weite Glasröhren von je $^1/_2$ l Capacität führte, welche mit einem Gemenge gleicher Theile Glas und vorher auf circa 340° erhitztes Quecksilberoxyd gefüllt waren. Der neue Körper, welcher nicht im reinen Zustande gewonnen wurde, siedet im Vacuum zwischen 140 bis 145°, liefert sowohl mit Silberoxyd in der Wärme als auch durch Kochen mit Wasser Monochloressigsäure und besitzt demnach wahrscheinlich die Structur $CH_2Cl-CO-O-CH_2-CH_2Cl$. — Nach E. Fürst (2) bildet sich hingegen bei dieser Reaction, wenn sie im Sonnenlicht ausgeführt wird, *Monochloressigsäure*.

E. Erlenmeyer (3) legte Seine Erfahrungen über die Darstellung von *Aethylen* (4), *Aethylenbromür* und *Glycol* (5) in einer besonderen Abhandlung nieder.

S. Zeisel (6) hat durch eine ausführliche Untersuchung dargethan, dafs die von Lagermark und Eltekoff (7) beobachtete Bildung von *Aldehyd* resp. *Crotonaldehyd* (durch Condensation des Aldehyds) aus *Acetylen* durch einen Gehalt des letzteren an Vinylbromür verursacht wird. Durch mäfsig erhitzten Natronkalk gereinigtes und sodann mit Alkohol und

(1) Ber. 1878, 1958. — (2) Ber. 1878, 2188. — (3) Ann. Chem. 192, 244. — (4) Vgl. JB. f. 1873, 318. — (5) JB. f. 1874, 322; JB. f. 1875, 265 und JB. f. 1876, 339. — (6) Ann. Chem. 191, 366; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 76, 275. — (7) JB. f. 1877, 362; vgl. auch die Bemerkungen von Berthelot daselbst.

Wasser gewaschenes Acetylen wird von Schwefelsäure absorbirt wahrscheinlich unter Bildung einer Sulfosäure, während *Vinylbromür* durch concentrirte Schwefelsäure neben einem Körper von der Formel $C_2H_4Br_2$ in Crotonaldehyd übergeführt wird.

E. Reboul (1) hat Seine (2) Mittheilungen über *isomere Propylderivate* in einer grofsen Abhandlung vereinigt.

Julie Lermontoff (3) hat die Einwirkung von Basen auf ein Gemenge von *Isobutylen* und *Trimethylcarbinoljodid* studirt. Von den in Anwendung gekommenen Oxyden, als Zinkoxyd, Magnesia und Kalk erwies sich letzterer als am zweckmäfsigsten und zwar wurde allgemein derart verfahren, dafs man zu dem auf — 10° abgekühlten Trimethylcarbinoljodid Isobutylen bis zur Sättigung leitete (15 g Jodid absorbiren 7 bis 8 l des Gases) und sodann das Ganze sogleich in eine vorher mit Calciumoxyd beschickte Röhre einführte. Letzteres wird in der die Berechnung um das Doppelte übersteigenden Menge angewendet, auch das Isobutylen ist zweckmäfsig im Ueberschufs. Die vorher zugeschmolzene Röhre wird 20 Stunden lang bei 100° erhitzt, darauf der Inhalt mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt bis zur Auflösung des Kalks und sodann im Wasserdampfstrome destillirt. Das übergehende, auf dem Wasser schwimmende Oel erhitzt man zur Entfernung kleiner Reste von Jod mit feuchtem Silberoxyd einige Stunden hindurch, wäscht und trocknet es darauf und rectificirt es endlich über Natrium oder noch besser über eine Legirung von Natrium und Kalium. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit läfst sich durch fractionirte Destillation der neue Körper neben *Diisobutylen* (Siedep. 102 bis 105°) gewinnen (4). Er besitzt die Zusammensetzung eines *Dihexylens* ($C_{12}H_{24}$), siedet bei 177 bis 178° und ist seiner Structur nach *Isotributylen*, welches der Mittheilung

(1) Ann. chim. phys. [5] 14, 458. — (2) JB. f. 1872, 318; f. 1873, 321; f. 1874, 334 u. 336; f. 1876, 341 u. 547. — (3) Ber. 1878, 1255 (Corresp.); N. Petersb. Acad. Bull. 25, 203; Bull. soc. chim. [2] 30, 21 (Corresp.); Mélanges phys. et chim. du N. Petersb. Acad. Bull. 11, 35. — (4) JB. f. 1876, 322, 356.

von Fr. Lermontoff zufolge zu gleicher Zeit von A. Butlerow erhalten wurde. Dasselbe Isotributylen bildet sich auch durch Einwirkung von Trimethylcarbinoljodid auf Diisobutylen (Isodibutylen) bei Gegenwart von Calciumoxyd im verschlossenen Rohr bei 100°.

Le Bel und Greene (1) erhielten *Pseudobutylen* (2) oder normales *Dimethyläthylen* CH_3-CH=CH-CH_3 durch Einwirkung von Zinkchlorid auf Butylalkohol in der Wärme, neben Isobutylen. Man verfährt derart, dafs man in einer starken Flasche das Chlorzink ziemlich hoch erhitzt und sodann darauf tropfenweise den Alkohol fallen läfst. Das entweichende Gas wird durch Schwefelsäure, die zur Hälfte des Volums mit Wasser verdünnt ist, geleitet, wodurch der gröfste Theil des Isobutylens zurückgehalten werden kann, und sodann in Brom. Aus den gewonnenen, durch fractionirte Destillation gereinigten Bromüren gewinnt man das reine Dimethyläthylen durch Zersetzen mittelst Natrium in kleinen Portionen und Waschen des entweichenden Gases durch wiederum zur Hälfte des Volums mit Wasser verdünnte Schwefelsäure. Es bildet mit Jodwasserstoff *secundäres Butyljodür* vom Siedepunkt 118 bis 121°. — Nach Denselben erhält man aus dem Bromür des *Aethylvinyls* (Siedepunkt zwischen 164 und 170°) mittelst Natrium ein *Butylen*, das (ohne zuvor gewaschen zu sein) mit Jodwasserstoff das Jodür des secundären Butylalkohols (Siedep. zwischen 118 und 121°) bildet, welches letztere ein Butylen durch alkoholisches Kali regenerirt, dessen Bromür dem Siedepunkte nach identisch mit dem des Pseudobutylens, also des normalen Dimethyläthylens, ist.

Nach H. Grofsheinz (3) bilden sich bei der Bereitung von *Methylallyl* nach Wurtz (4) wesentlich drei Körper. Der als Hauptproduct auftretende, dessen Bromür bei 158° siedet, ist wahrscheinlich *Pseudobutylen* (2), der zweite ist *Isobutylen* (5), dessen Bromür bei 148° siedet und der dritte endlich ist das Methyl-

(1) Bull. soc. chim. [2] [illegible], 306. — (2) Wurtz, JB. f. 1857, 462. — (3) Bull. soc. chim. [2] [illegible], 201. — (4) JB. f. 1867, 572. — (5) JB f. 1870, 488.

allyl, welches aber seiner Structur nach mit dem *Aethylvinyl* (CH_3-CH_2-CH=CH_2) identisch ist und dessen Bromür den Siedepunkt 168° besitzt. Aus dem zunächst gewonnenen Gemisch der Bromüre läfst sich aufserdem noch eine Substanz abscheiden, die annähernd die Zusammensetzung eines *Tribromallyls* zeigt.

F. Flawitzky und P. Kriloff (1) theilen Weiteres (2) über *Isopropylacetylen* aus Amylenbromür mit. Dasselbe siedet unter einen Druck von 751 mm bei 28 bis 29° und hat bei 0° das spec. Gewicht 0,6854. Gegenüber den Angaben von Eltekoff (3) bemerken Sie, dafs die *Silberverbindung* dieses Acetylens (C_5H_7Ag) schwerer als Wasser, in ammoniakalischer Silberlösung löslich sei und auch in Alkohol sich löse. Von Wasser wird die Verbindung nicht benetzt, wodurch die Täuschung als sei sie leichter als ersteres, hervorgerufen wird.

Nach A. Saytzeff (4) bildet sich durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Amylen des *Diäthylcarbinols* nicht das Jodür des letzteren, sondern das des *Methylpropylcarbinols*, welches neuerdings (5) noch dadurch erwiesen wurde, dafs die aus dem letzteren Jodür mittelst Cyankalium und Verseifen gewonnene *Capronsäure* verschieden von der Frankland'schen (6) *Diäthylessigsäure* aus Diäthylcarbinol ist. Letztere siedet bei 190°, während die *Methylpropylessigsäure* (die neue Capronsäure) bei 193° siedet. Der Aethyläther der letzteren siedet bei 158°, derjenige der Diäthylessigsäure bei 151°.

Im Anschlusse an die in diesem Bericht : Halogenverbindungen der Fettreihe erwähnten Versuche behandelte A. Eltekoff (7) *Diamylenbromür* mit Wasser und Bleioxyd und erhielt dadurch einen bei 192 bis 194° siedenden Körper von der Formel $C_{10}H_{20}O$ (Amylenoxyd? Vgl. J. B. f. 1862, 450).

(1) Ber. 1878, 1989 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **30**, 563 (Corresp.). — (2) JB. f. 1877, 626. — (3) Daselbst, 364, wo Z. 9 v. u. statt Isopropyläthylen zu lesen ist Isopropylacetylen und der Siedepunkt zu 35° angegeben ist. — (4) Bull. soc. chim. [2] **29**, 378. — (5) Vgl. JB. f. 1875, 280. — (6) JB. f. 1865, 308 und H. Schnapp, Bull. soc. chim. [2] **29**, 375; JB. f. 1877, 718. — (7) Ber. 1878, 991 (Corresp.).

A. Etard (1) schlägt vor, zur Bereitung von *Amylen* derart zu verfahren, daſs man auf 500 g Chlorzink, welches sich in einer geräumigen Retorte in Fluſs befindet, in einem dünnen Strahl die entsprechende Menge käuflichen Amylalkohol flieſsen läſst. Auf diese Weise erhält man nur wenig Nebenproducte und namentlich wenig Polymere des Amylens. — Gegen einige theoretische Betrachtungen, welche hier füglich übergangen werden können, von Etard wendet sich A. Wischnegradsky (2).

Nach G. Bouchardat (3) verwandelt sich das *Valerylen* analog dem Isopren (4) in ein *Terpilen* $C_{10}H_{16}$, wenn man es etwa 6 Stunden lang bei einer Temperatur von 250 bis 260° im zugeschmolzenen Rohr und einer Atmosphäre von Kohlensäure erhitzt. Das nach mehrfachen Rectificationen gewonnene Terpilen besitzt die Dichte 0,848 bei 0° und 0,836 bei 15°, destillirt gegen 180° und ist im Uebrigen dem früher (4) beschriebenen Körper sehr ähnlich. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die mit dem sechsfachen Volum Aether verdünnte Lösung des Terpilens bilden sich zwei Producte, von denen das eine unter einem Druck von 20 mm zwischen 115 und 120° destillirt und die Zusammensetzung eines *Monochlorhydrats* $C_{10}H_{16}$, HCl zeigt, das andere ein *Dichlorhydrat* $C_{10}H_{16}$, 2HCl vom Siedepunkte zwischen 125 und 140° beim angegebenen Druck repräsentirt. Letzteres wird bei — 14° noch nicht fest. Auſserdem findet sich als Rückstand, der selbst im Vacuum nicht unzersetzt destilliren kann, noch ein *Dichlorhydrat* vor, daſs bei — 14° nach der Berührung mit dem Dichlorhydrat des Citrens fest wird und sodann erst über 25° wieder schmilzt. Mit Eisenchlorid geben diese letzteren Verbindungen eine blaue Färbung. Das flüssige Monochlor- und Dichlorhydrat liefern mit alkoholischem Kali *Terpinol*. — Bei der Condensation des Valerylens entsteht auſser den vorerwähnten Körpern noch ein *Trivalerylen* $C_{30}H_{24}$,

(1) Compt. rend. 86, 488. — (2) Compt. rend. 86, 973. — (3) Compt. rend. 87, 654. — (4) JB. f. 1875, 389 und 1157, woselbst statt $C_{10}H_8$ zu lesen ist C_5H_8.

welches sich in den zwischen 240 und 250° destillirenden Antheilen des Rohproducts findet und ein durch Wärme völlig zersetzliches Monochlorhydrat giebt (1).

F. Flawitzky und P. Kriloff (2) erhielten durch Oxydation des *Valerylens* [$(CH_3)_2CH$-C≡CH] mittelst Chromsäuregemisch neben Essigsäure *Aceton* und *Milchsäure* und durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Valerylen ein *Keton* der Formel $(CH_3)_2 . CH . CO . CH_3$.

F. Flawitzky (3) hat aus *Aethylamyloxyd* (4), welches aus Jodamyl vom Rotationsvermögen +0,6° dargestellt war, Jodamyl vom Rotationsvermögen 0,07° erhalten und aus diesem *Isopropyläthylen*. Dasselbe hat den Siedepunkt 20,2° bei 749 mm, das spec. Gewicht 0,648 bei 0° und wird durch Chromsäure neben Aceton und Essigsäure wahrscheinlich in Isobuttersäure übergeführt. Das entsprechende *Isopropyläthylenglycol* siedet bei 200,5 bis 201,5° und giebt durch Chromsäuremischung neben Aceton und Spuren von Aldehyd Isobuttersäure.

D. Pawlow (5) erhielt durch Behandeln des Jodürs des *Dimethylisopropylcarbinols* mit alkoholischem Kali ein *Hexylen* vom Siedepunkt 73° und dem spec. Gewicht 0,712. Abweichend von früheren (6) Beobachtungen fand Er den Siedepunkt des Dimethylisopropylcarbinols zu 117° bei 744 mm Druck (auf 0° red.) und den Erstarrungspunkt bei — 14°, sowie das spec. Gewicht 0,8387 bei 0° und 0,8232 bei 19°. Der Kohlenwasserstoff verbindet sich leicht mit Brom und Halogenwasserstoffen und wird durch Oxydation mit 10 procentiger Chromsäure in *Aceton* übergeführt. Das *Chlorhydrat* $C_6H_{13}Cl$ stellt eine nach Terpentin riechende Flüssigkeit dar, welche bei 112° siedet (749 mm Druck), bei — 14° erstarrt und sich leicht wie die folgende Verbindung aus den Componenten bildet. Diese, das *Jodhydrat*

(1) Reboul, JB. f. 1867, 585. — (2) Bull. soc. chim. [2] [illegible], 214. — (3) Ber. 1878, 992 (Corresp.). — (4) JB. f. 1867, 582. — (5) N. Petersb. Acad. Bull. [illegible], 210; Mélanges phys. et chim. du N. Petersb. Acad. Bull. [illegible], 45; Bull. soc. chim. [2] [illegible], 375; Ber. 1878, 513 (Corresp.). — (6) JB. f. 1873, 306.

$C_6H_{12}J$ besteht aus einer röthlich gefärbten, bei 140° (749 mm Druck) siedenden, bei —22° erstarrenden Flüssigkeit mit dem spec. Gewicht 1,3939 bei 0° und 1,3725 bei 19°. Durch Oxydation mittelst Chromsäure (10 procentige Lösung des Anhydrids) bei gewöhnlicher Temperatur während eines Monats liefert der Kohlenwasserstoff Aceton. Aus dem direct erhaltenen *Bromür* $C_6H_{12}Br_2$, ein aus Aether in langen Nadeln krystallisirender, gegen 140° unter Zersetzung schmelzender Körper, läfst sich mittelst Silberacetat und nachfolgenden Verseifens durch Baryt ein mit dem Hydrat des *Pinakons* aus Aceton (1) identischer Körper vom Schmelzpunkt 46,3° gewinnen. Das in Rede stehende Hexylen ist demzufolge *Tetramethyläthylen*. Durch verdünnte Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. H_2O) geht dasselbe in *Dihexylen* (2) über.

Entgegengesetzt den Beobachtungen von Chapman und Thorp (3), welche *β-Hexylen* (aus Mannit) durch Chromsäure zu Essigsäure und Propionsäure neben Kohlensäure oxydirt hatten, findet O. Hecht (4), dafs dasselbe durch eine mäfsig concentrirte Chromsäuremischung zu *Normalbuttersäure* neben Kohlensäure und Essigsäure oxydirt wird. Dafs diese Thatsache nicht auf vorhergehende Ueberführung des Hexylens in secundären Hexylalkohol mittelst der verwendeten Schwefelsäure zurückzuführen sei, wurde durch einen besonderen Versuch dargethan, wonach sich ergab, dafs Hexylen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (9 : 30 Wasser) während 46 Stunden am Rückflufskühler nur unerheblich unter Bildung einer geringen Menge brauner Schmiere verändert wird. Hierdurch ist dem in Rede stehenden Hexylen die *Constitution*: CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_3 zuzuschreiben.

Das von Tschaikowsky (5) beschriebene *Hexylen*, sowie ein neues aus Dimethylpropylcarbinol erhaltenes (6), sind von

(1) JB. f. 1859, 346. — (2) Vgl. Jawein, diesen JB. S. 378. — (3) JB. f. 1866, 278. — (4) Ber. 1878, 1152. — (5) JB. f. 1872, 350. — (6) Von Butlerow zuerst erhalten; nach Jawein siedet dieser Alkohol zwischen 122,5 und 123,5° beim Druck von 762 mm bei 0°.

L. Jawein (1) polymerisirt worden. Das neue *Hexylen (Dimethyläthyläthylen)* entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Dimethylpropylcarbinoljodid und wird mittelst Natrium und Rectification gereinigt. Dasselbe siedet zwischen 65 und 67°, hat das spec. Gewicht 0,702 bei 0° und 0,687 bei 19°, liefert mit Jodwasserstoff wieder das erwähnte Jodid, aus welchem durch Silberoxyd und Wasser das Dimethylpropylcarbinol zurückgebildet wird und giebt mit Brom ein nicht unzersetzt destillirendes *Bromür* $C_6H_{12}Br_2$. Durch Oxydation mit wässeriger Chromsäurelösung, anfangs während 4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur und sodann nach Hinzufügung von 10 procentiger Schwefelsäure mittelst Erwärmen am Rückflufskühler wird das Hexylen in Essigsäure und Propionsäure übergeführt. — Das erwähnte bekannte *Hexylen* wurde durch Chromsäurelösung, mit welcher der Kohlenwasserstoff zunächst mehrere Monate hindurch hingestellt worden war, ehe er damit (nach Zufügung von 9 procentiger Schwefelsäure) erwärmt wurde, ausschliefslich in Essigsäure verwandelt, wodurch seine Structur als *Dimethyläthyläthylen* sicher gestellt ist. — Die *Polymerisation* der Hexylene geschah mittelst eines Gemisches von 2 Thl. H_2SO_4 und 1 Thl. Wasser und zwar derart, dafs etwas mehr als 2 Vol. dieses Gemisches mit 1 Vol. Hexylen innerhalb einer Kältemischung geschüttelt und danach bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt wurden. Durch Kochen mit Natrium und Rectification wird sodann das Condensationsproduct gereinigt. Das von Jawein erhaltene Hexylen zeigt dabei eine bei 193 bis 197° siedende, das von Tschaikowsky früher dargestellte eine bei 196 bis 199° siedende Flüssigkeit. Die Körper erwiesen sich als *Dihexylene*. Der erstere (193 bis 197°) hat ein spec. Gewicht von 0,795 bei 0° und 0,786 bei 19°, der andere 0,809 bei 0° und 0,798 bei 19°.

(1) Ber. 1878, 1258 (Corresp.); N. Petersb. Acad. Bull. **25**, 198; Bull. soc. chim. [2] **29**, 26 (Corresp.); Mélanges phys. et chim. du N. Petersb. Acad. Bull. **11**, 17.

O. Hecht (1) erhielt durch Erhitzen von Monobromhexylen (2) mit alkoholischem Kali im geschlossenen Rohr bei 160 bis 170° während etwa 12 Stunden *Hexoylen*. Aus dem Rohproduct wird es von einer niedriger siedenden Fraction durch Wasser als obenschwimmendes Oel abgeschieden und durch Destillation gereinigt. Es siedet zwischen 80 und 83°, ist optisch inactiv und bildet eine Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,7494 bei 0° und 0,7377 bei 13°. Beim Aufbewahren zersetzt es sich ein wenig, rauchende Salzsäure greift es fast nicht an, mit Schwefelsäure scheint es sich zu zersetzen; durch Chromsäure oder Chromsäuremischung wird es neben Kohlensäure zu Essigsäure und Buttersäure oxydirt. Da die Kohlensäure nach besonders angestellten Oxydationsversuchen mit Buttersäure als Nebenproduct resp. Oxydationsproduct der letzteren zu betrachten ist, so ist danach die Structur des Hexoylens : CH_3-C≡C-CH_2-CH_2-CH_3. Letzteres reagirt weder mit ammoniakalischer Kupfer- noch Silberlösung. Mit entsprechenden Mengen Brom in einer Kältemischung zusammengebracht liefert das Hexoylen ein *Dibromür*; ein reines Hexoylentetrabromür darzustellen gelang nicht.

W. Sorokin (3) erhielt bei der Oxydation des *Diallyls* (4) mittelst chroms. Kalium und Schwefelsäure Essigsäure. Dieses eigenthümliche Resultat veranlaſst L. Henry (5) bei diesem Proceſs zunächst eine Addition von Wasser vermittelst der Schwefelsäure (Ueberführung in den Alkohol) anzunehmen, wodurch die Bildung der Gruppe CH_3 statthat.

L. Henry (6) stellte einen neuen Kohlenwasserstoff das *Diallylen* C_6H_8 dar, welches mit dem gleichfalls so benannten Propargyl C_6H_6 (7) nicht zu verwechseln ist. Das *Diallylen* bildet sich aus dem *Monochlordiallyl* C_6H_9Cl, welches neben *Methylallylchloracetol* $C_6H_{10}Cl_2$, einer bei 150° unter theilweiser Zersetzung siedenden Flüssigkeit, durch Einwirkung von Phos-

(1) Ber. 1878, 1050. — (2) JB. f. 1874, 358. — (3) Ber. 1878, 1257 (Corresp.) und 2153 (Corresp.). — (4) JB. f. 1878, 340. — (5) Bull. soc. chim. [2] 30, 50. — (6) Compt. rend. 87, 171; Ann. de la société scientifique de Bruxelles 1878. — (7) JB. f. 1872, 337.

phorpentachlorid auf Allylaceton (1) entsteht. Das Monochlordiallyl bildet eine farblose, in Wasser nicht, hingegen in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, die gegen 120° siedet und bei 18,2° das spec. Gewicht 0,9197 zeigt. Mit Brom verbindet es sich zu einem *Tetrabromür* $C_6H_9ClBr_4$, durch Schwefelsäure wird es zersetzt. Erhitzt man es mit alkoholischem Kali in einem verschlossenen Gefäfs auf 100°, so erleidet es die Umwandlung in Diallylen. Dieses besteht aus einem farblosen, in Alkohol und Aether löslichen Oel vom spec. Gewicht 0,8579 bei 18,2° und dem Siedepunkte gegen 70°, welches mit Brom zunächst ein *Tetrabromür* $C_6H_8Br_4$ und sodann ein *Hexabromür* $C_6H_8Br_6$ bildet. Dasselbe giebt mit ammoniakalischer Kupferlösung ein Präcipitat von der Formel C_6H_7Cu, H_2O, mit alkoholischer Silberlösung C_6H_7Ag, C_2H_6O, mit wässeriger C_6H_7Ag, H_2O (2), von welchen Niederschlägen der erstere zeisigfarben, die andern weifs sind. Salpeters. Quecksilber bildet mit dem Diallylen eine schwarze, Quecksilberchlorid eine weifse Fällung.

A. Saytzeff, W. Nikolsky und P. Saytzeff (3) erhielten durch Einwirkung schwacher Schwefelsäure auf *Allyldimethylcarbinol* (4) die Kohlenwasserstoffe C_6H_{10} und $C_{12}H_{20}$, aus *Allyldipropylcarbinol* den Körper $C_{10}H_{18}$.

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe.

G. Gustavson (5) ist es gelungen, den Grund der eigenthümlichen Wirkung des Aluminiumbromids bei der *Bromirung aromatischer Kohlenwasserstoffe* in dem Umstande zu finden, dafs dieselben mit dem *Aluminiumbromid* eine Verbindung eingehen. Kommt eine solche Verbindung, welche allgemein die

(1) JB. f. 1875, 517. — (2) Im Original (Compt. rend.) steht $C_6H_7As + C_2H_5OH$ resp. $C_6H_7As + H_2O$, offenbar Druckfehler (*F.*). — (3) Ber. 1878, 2152 (Corresp.). — (4) JB. f. 1877, 585. — (5) Ber. 1878, 1841 (Corresp.) und 2151 (Corresp.).

Formel Al_2Br_6, $6\,C_nH_{2n-6}$ besitzt, mit Brom zusammen, so spaltet sich der Kohlenwasserstoff, indem er bromirt wird, ab und wiederholt sich darauf die Bildung der Verbindung und Abspaltung des gebromten Kohlenwasserstoffs bis zur völligen Umwandlung der ganzen Menge des letzteren. Die reinen Bromaluminiumverbindungen stellt man aus den Componenten entweder durch Erwärmen molekularer Mengen oder durch längeres Hinstellen damit oder durch Einleiten von Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff in dieselben dar. — Der Körper Al_2Br_6, $6\,C_7H_8$ bildet eine braunrothe, in Toluol sehr wenig lösliche Flüssigkeit, welche bei — 17° noch nicht erstarrt und bei 0° das spec. Gewicht 1,37, bei 20° 1,35 besitzt. Sie raucht an der Luft, zersetzt sich beim Erhitzen in ihre Componenten, beim Aufbewahren allmählich unter Abscheidung eines Harzes und mit Wasser sogleich unter Bildung von Aluminiumoxyd. Letztere Zersetzung läfst sich zur quantitativen Bestimmung des Aluminiums und Broms in der Verbindung benutzen. — Der Körper Al_2Br_6, $6\,C_6H_6$ bildet sich dem vorigen analog und stellt eine Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,49 bei 0° und 1,47 bei 20° vor, die bei Abkühlen auf — 15° fest wird und sich beim Aufbewahren ähnlich der Toluolverbindung, nur rascher, verändert. — Aehnliche Verbindungen wie das Aluminiumbromid liefert auch das *Aluminiumchlorid* mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und zwar stellt man dieselben zweckmäfsig durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Mischungen des Kohlenwasserstoffs mit dem Aluminiumchlorid dar. Die Substanzen Al_2Cl_6, $6\,C_6H_6$ und Al_2Cl_6, $6\,C_7H_8$ sind orangenfarbene, ziemlich dickflüssige Massen, die durch Wasser unter Abscheidung von Benzol resp. Toluol zerlegt werden. Die erstere Verbindung Al_2Cl_6, $6\,C_6H_6$ besitzt bei 0° das spec. Gewicht 1,14, bei 20° 1,12; sie wird bei — 5° fest und schmilzt bei 2°. Die letztere Al_2Cl_6, $6\,C_7H_8$ hat das spec. Gewicht bei 0° 1,08, bei 22° 1,06; sie erstarrt bei — 17° noch nicht. Beide Körper werden von Brom heftig angegriffen unter schliefslicher Bildung von C_6Br_6 resp. $C_7H_3Br_5$.

F. Fittica (1) sucht die von Ihm beobachteten Isomerien in der aromatischen Reihe, deren Zahl die von der Kekulé-schen *Benzolhypothese* geforderte überschreitet (2), durch Annahme ungleichwerthiger Valenzen des Kohlenstoffkernes C_6 zu erklären. Bei Diderivaten sind dann je 15 resp. 30 Isomere möglich; Fittica ordnet dieselben in drei Reihen, die wiederum in Haupt- und Unterabtheilungen zerfallen; nur in den Hauptabtheilungen sind die eintretenden Atome oder Gruppen symmetrisch geordnet; durch diese Symmetrie oder Unsymmetrie soll lediglich die Gleichmäfsigkeit oder Ungleichmäfsigkeit in der Anziehung der Substituenten angedeutet werden; eine gleichmäfsige Anziehung würde die am festesten constituirten Gebilde veranlassen. Durch die Annahme von Polymerie oder physikalischer Isomerie in der besonders von Laubenheimer angeregten Weise (3) sind die von Fittica beobachteten Thatsachen deshalb nicht zu erklären, weil die isomeren Verbindungen nur zum Theil und einseitig sich in einander verwandeln lassen. — Dabei bleibt freilich unberücksichtigt, dafs die Symmetrie der Anordnung in dem Falle ohne Belang sein könne, in welchem die Anziehung der eintretenden Gruppen quantitativ ungleich wäre.

C. Vincent und Delachanal (4) haben im Destillationsverlauf des rohen Benzols nachgewiesen : *Schwefelkohlenstoff*, welcher den Hauptbestandtheil der unteren Schicht dieses Verlaufs ausmacht, sodann Alkohol und *Cyanmethyl*; letztere Körper finden sich in der oberen Schicht. Aufserdem sind in der schwefelkohlenstoffhaltigen Schicht noch Kohlenwasserstoffe in geringer Menge enthalten, welche von Brom absorbirt werden und reich an *Amylen* sind.

E. Wroblewsky (5) hat Seine (6) Untersuchungen über *Benzolderivate* in einer gröfseren Abhandlung vereinigt. Nach-

(1) J. pr. Chem. [2] **17**, 428. — (2) Dieser Bericht : Nitrobenzoësäuren, Nitrobenzaldehyd; JB. f. 1877, 612, 787. — (3) JB. f. 1876, 7. — (4) Compt. rend. **86**, 340. — (5) Ann. Chem. **192**, 196. — (6) JB. f. 1874, 362, 383, 389, 770; f. 1875, 295, 376, 675, 680; f. 1876, 359, 396.

zutragen ist, dafs *Monobromnitro-o-toluidin* ($C_7H_5Br . NO_2 . NH_2$), dargestellt aus dem Acetbromtoluidin (1) mittelst rauchender Salpetersäure und durch Destillation mit Wasser und Kalkmilch gereinigt, ein in orangefarbenen Prismen, bei 139° schmelzender Körper ist; *Dibromjodtoluol* ($C_7H_5Br_2J$) aus m-Monobrom-m-nitro-p-toluidin (durch Ueberführung ins Diazoderivat, Zersetzung dieses mit Jodwasserstoff, Reducirung des gewonnenen $C_7H_5BrJNO_2$, abermalige Umwandlung in die Diazoverbindung, Darstellung des Perbromids und Zersetzen dieses mit Alkohol) identisch ist mit dem aus Dibrom-p-toluidin (2) dargestellten (Schmelzpunkt 86°, Siedepunkt 270°) und dafs das *Acetdibromjodtoluid* [$C_7H_4Br_{2[3]}J_{[4]}NH_{[2]}(C_2H_3O)$], aus Dibromjodtoluidin (3) durch Acetylchlorid gewonnen, in kleinen weifsen, bei 121° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Nach G. Schultz (4) entsteht beim Durchleiten von Benzol durch eine glühende Röhre neben Diphenyl (5) eine höher siedende Substanz, *Benzerythren* (6). Dasselbe krystallisirt aus Benzol in kleinen glänzenden, bei 307 bis 308° schmelzenden elektrischen Blättchen, die in Wasser nicht, fast nicht in Alkohol, in kochendem Eisessig und kaltem Benzol schwer löslich sind. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Wärme mit grüner Farbe gelöst, aus der Lösung scheidet indefs Wasser nichts ab. Concentrirte Salpetersäure verwandelt den Kohlenwasserstoff unter Bildung harziger Nitroproducte in einen *Körper* $C_{24}H_{18}$, ein Isomeres des *Triphenylbenzols*, welches mit dem von Rasenack (7) erhaltenen Körper *(Parachrysen)* isomer ist, da er durch Oxydation mittelst Chromsäure in Eisessig eine Säure liefert.

Die Arbeit von Berthelot (8), betreffend die *Hydrogenisation des Benzols* ist auch in einem anderen Journal veröffentlicht (9).

(1) JB. f. 1871, 718; dort Bromacettoluid (aus sog. Metaacettoluid) benannt — (2) Ann. Chem. Pharm. **168**, 190. — (3) JB. f. 1876, 359. — (4) Ber. 1878, 95. — (5) JB. f. 1874, 368. — (6) Vgl. Berthelot, JB. f. 1866, 540. — (7) JB. f. 1878, 384. — (8) JB. f. 1877, 370. — (9) Ann. chim. phys. [5] **15**, 150.

G. Gustavson (1) liefs nach der von Friedel (2) angegebenen Reaction *Propyl-* und *Isopropylbromür* gegen *Benzol* bei Gegenwart von Aluminiumbromid einwirken und erhielt eigenthümlicher Weise in beiden Fällen *Isopropylbenzol.* Durch Einwirkung von aluminiumbromidhaltigem Brom geht dieses unter Spaltung in *Hexabrombenzol* C_6Br_6 und ein Gemenge von Isopropylbromid und dessen Substitutionsproducten, namentlich $C_3H_4Br_4$ (in der bei 215 bis 220° siedenden Fraction enthalten) über. — *Isobutylbenzol* giebt der obigen Reaction analog mittelst Bromiren bei Gegenwart von Aluminiumbromid neben C_6Br_6 Bromsubtitutionsproducte des *Isobutylbromids*, während *Aethylbenzol* durch dieselbe Behandlung ohne Spaltung in *Pentabromäthylbenzol* verwandelt wird.

C. Friedel und J. M. Crafts (3) haben anschliefsend an Ihre Synthese (4) von Kohlenwasserstoffen mittelst Aluminiumchlorid eine Einwirkung von Sauerstoff und Schwefel mit Hülfe des letzteren auf *Benzol* und *Toluol* erzielt. Sauerstoff wird durch mit Chloraluminium versetztes Benzol absorbirt, welches nahe dem Siedepunkte dabei erhitzt wurde. Nach Zersetzung des Gemisches durch Wasser läfst sich aus der von dem oben aufschwimmenden Oel getrennten Flüssigkeit mittelst Aether *Phenol* ausziehen. — Toluol giebt in analoger Weise behandelt *Kresol.* — Läfst man Schwefel bei 75 bis 80° neben Aluminiumchlorid auf Benzol wirken, so entstehen *Phenylmercaptan*, *Phenylsulfid* $(C_6H_5)_2S$ und *Phenylensulfid* $(C_6H_4)_2S$ (5). — Letztere beiden Verbindungen bilden sich auch durch Einwirkung von einfach Chlorschwefel S_2Cl_2 auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium.

Durch Einwirkung von einfach Chlorschwefel auf *Benzol* bei 250° im geschlossenen Rohr erhielt E. B. Schmidt (6) *Monochlorbenzol.* Läfst man die Körper bei Gegenwart von Zink auf einander in der Hitze wirken, so entsteht neben reich-

(1) Ber. 1878, 1251 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 30, 22 (Corresp.). — (2) JB. f. 1877, 390. — (3) Compt. rend. 86, 884. — (4) JB. f. 1877, 390. — (5) JB. f. 1874, 410. — (6) Ber. 1878, 1168.

lichen anderen Producten *Phenyldisulfid*, *Phenylsulfhydrat*, *Phenylmonosulfid* und *Phenylendisulfid*.

H. Beckurts und R. Otto (1) haben durch Einwirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin (SO_2OHCl) auf *Toluol* hauptsächlich *Paratoluolsulfosäure* neben etwas Paratoluolsulfochlorid und Sulfotoluid (2) erhalten. — Bringt man Toluol und Schwefelsäuremonochlorhydrin bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid zusammen, so bildet sich der Hauptsache nach *Paratoluolsulfochlorid* neben wenig Sulfotoluid.

Nach Krakau (3) haben die *Styrole* verschiedener Storax-Arten ein verschiedenes Rotationsvermögen sowie verschiedene spec. Gewichte. Das rohe, durch Destillation mit Wasserdampf gewonnene Styrol ist nach Ihm wegen des sich allmählich bei der Destillation erhöhenden Siedepunkts sowie Rotationsvermögens kein einheitlicher Körper. — *Distyrol* (4) ist ein in Wasser untersinkendes, farbloses Oel von violetter Fluorescenz und dem Siedepunkt von etwas über 300°, wobei es sich zum Theil zersetzt. — *Metastyrol* entsteht aus Styrol nicht allein unter dem Einflusse der Wärme, sondern auch des Lichts sowie der Alkalimetalle unter gewöhnlicher Temperatur, vorausgesetzt dafs aus diesen zunächst nicht näher untersuchte amorphe Verbindungen entstanden sind *(? F.)* Die Bildung des Metastyrols wird namentlich verhindert durch selbst sehr kleine Mengen von Jod, Schwefel und Brom; bei Destillation desselben giebt es neben Styrol auch Distyrol. — Mit Bezug auf vorstehende Arbeit theilt W. v. Miller (5) Seine Erfahrungen über die Ausbeute an Styrol und das Drehungsvermögen des letzteren mit.

O. Jacobsen (6) hat im Jahre 1877 über die Gewinnung von *Ortho-* und *Paraxylol* aus Theeröl berichtet. Paraxylol wird derartig gewonnen, dafs man zunächst den durch Schütteln

(1) Ber. 1878, 2062. — (2) JB. f. 1870, 582 und dieser JB.: Sulfosäuren. — (3) Ber. 1878, 1259 (Corresp.). — (4) JB. f. 1869, 418; Erlenmeyer, JB. f. 1865, 561. — (5) Ber. 1878, 1450; vgl. JB. f. 1877, 967. — (6) Ber. 1877, 1009 I und II.

des rohen Theerxylols mit gewöhnlicher Schwefelsäure in der Wärme unlöslich gebliebenen Rückstand mit *rauchender* Schwefelsäure in *Paraxylolsulfosäure* verwandelt und diese durch vorsichtigen Zusatz von Wasser aus der rohen Masse als ein *Hydrat* fällt, das in der verdünnten Schwefelsäure ziemlich unlöslich ist. Die so gewonnene Sulfosäure wird zur Reinigung entweder mehrfach umkrystallisirt oder durch das Baryum- oder Natriumsalz von Unreinigkeiten befreit. *Paraxylolsulfosäurehydrat* ($C_8H_9SO_3H + 2 H_2O$) krystallisirt in grofsen Blättern oder langen flachen Prismen. Das *Baryumsalz* [$(C_8H_9,SO_3)_2Ba$] bildet entweder kleine glänzende Krystallschuppen oder warzenförmige derbe Krystalle, von welchen 100 Thl. Wasser bei 0° 2,27 Thl., bei 100° 5,53 Thl. lösen. *Paraxylolsulfos. Natrium* (C_8H_9, $SO_3Na + H_2O$) schiefst in flachen, in der Längsrichtung gestreiften Prismen von beträchtlicher Gröfse an. Die gereinigte Sulfosäure oder das Natriumsalz liefert durch trockne Destillation oder Erhitzen mit Salzsäure völlig reines Paroxylol, welches bei 13° noch zum gröfsten Theil fest bleibt. — *Orthoxylol* gewinnt man in ziemlicher Menge aus dem in gewöhnlicher Schwefelsäure löslichen Theil, welcher zumeist aus Metaxylol besteht. Zur Trennung von diesem verwendet man die Natriumsalze der Sulfosäuren, in welche die rohe schwefels. Lösung zunächst verwandelt wird. Diese Salze führt man sodann in die Chloride und letztere nach Schiller und Otto (1) in die Sulfinsäuren über. Läfst man darauf die sulfins. Natriumsalze krystallisiren, so scheidet sich zunächst *orthoxylolsulfins. Natrium* aus, während in der Mutterlauge ein Gemisch von *metaxylolsulfins.* Salzen verbleibt. — *Orthoxylolsulfinsäure* krystallisirt in grofsen dünnen seideglänzenden Krystallblättern vom Schmelzpunkt 83°; das Gemisch der Metaxylolsulfinsäuren schmilzt zwischen 42 und 50°. Reibt man endlich die Orthoxylolsulfinsäure unter Wasser mit Baryumhyperoxyd zusammen, so geht sie in *orthoxylolsulfos. Baryum* [$(C_8H_9SO_3)_2Ba, H_2O$] über,

(1) JB. f. 1876, 625.

eine in grofsen perlmutterglänzenden Blättern krystallisirende Substanz, von welcher 100 Thl. Wasser bei 0° 5,8 Thl., bei 100° 33,6 Thl. lösen. *Orthoxylolsulfos. Natrium* ($C_8H_9.SO_3Na, 5H_2O$) krystallisirt in flachen Prismen. *Orthoxylolsulfochlorid* bildet aus ätherischer Lösung prismatische, bei 51 bis 52° schmelzende, *Orthoxylolsulfamid* gleichfalls prismatische grofse bei 144° schmelzende Krystalle. Das aus dem Natriumsalz seiner Sulfosäure oder dem Amid durch Salzsäure bei 190 bis 195° abgeschiedene *Orthoxylol* hatte den Siedepunkt 142 bis 143° und erwies sich im Uebrigen als ein reiner Körper. — Es läfst sich auch für die practische Gewinnung des Orthoxylols aus dem Theeröl die Darstellung der Sulfinsäuren umgehen, indem man die durch gewöhnliche Schwefelsäure daraus ausgezogenen Antheile nach dem Verdünnen mit Calciumcarbonat sättigt, die Calciumsalze in Natriumsalze verwandelt, die Lösung dieser stark einengt und krystallisiren läfst. Die ausgeschiedenen Krystalle von orthoxylolsulfos. Natrium sind nach dreimaligem Umkrystallisiren rein.

Nach H. Beckurts und R. Otto (1) entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin (SO_2OHCl) auf *Xylol* eine *Xylolsulfosäure*, die wahrscheinlich dem von Jacobsen erhaltenen „ersten" Xylolsulfamid (2) entspricht.

E. Ador und A. Rilliet (3) haben durch eine sorgfältig ausgeführte Oxydation sowohl mit übermangans. Kalium in alkalischer Lösung als auch Chromsäuremischung dargethan, dafs ein von Friedel und Crafts nach Ihrer (4) Methode dargestelltes *Xylol* hauptsächlich aus *Isoxylol* neben wenig Paraxylol bestand. Es bildet sich aus dem Kohlenwasserstoff durch Oxydation neben wenig Terephtalsäure nur Isophtalsäure. Derselbe wird derartig bereit, dafs man während 48 Stunden einen durch Schwefelsäure getrockneten Strom von Chlormethyl in zwei langhalsige Kolben, die je 500 bis 600 g *Toluol*, sowie

(1) Ber. 1878, 2064. — (2) JB. f. 1877, 856. — (3) Ber. 1878, 1627; N. Arch. ph. nat. 63, 158. — (4) JB. f. 1877, 320.

15 bis 20 Proc. Chloraluminium enthalten und deren durch ein Wasserbad bewirkte Temperatur 75 bis 80° beträgt, leitet. Die austretenden Gase haben dabei einen Druck von 5 bis 6 cm Quecksilber zu überwinden; das Rohproduct wird fractionirt.

E. Paternò (1) führt die früheren Untersuchungen über *Cumol* (2) sowie neuere von Kraut (3) zu dem Beweise an, daſs dasselbe *Isopropylbenzol* sei.

O. Jacobsen (4) hat durch eine sorgfältige Vergleichung von Sulfoderivaten des synthetischen (Normalpropyl-)*Cymols* (5) mit dem des Camphercymols, die von Fittica (5) schon ausgesprochene Identität dieser Cymole von Neuem ausführlich bewiesen. Untersucht wurden das cymolsulfos. Baryum und -Natrium sowie das Sulfamid (6), welches bei 111 bis 112° schmilzt.

Aus Versuchen über das Pseudocumenol (7) und der Pseudocumolsufosäure (8) folgert A. Reuter (9), daſs das *Durol* die Constitution 1, 2, 4, 6 besitze (10).

Im Gegensatz zu der analog ausgeführten Einwirkung von Zinkchlorid auf Butylalkohol (11) haben Le Bel und W. H. Greene (12) aus *Methylalkohol* und Zinkchlorid der Hauptsache nach gasförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe erhalten. In dem Vorstoſs des Destillirgefäſses sowie in dem ersten Recipienten sammelt sich eine kleine Menge ($^1/_2$ Proc. des zersetzten Alkohols) einer krystallinischen Substanz an neben Oelen, die sich mit Brom vereinigen lassen, während die Schwefelsäure ein wenig Methyläther enthält und das Brom nur Spuren von Propylen und Butylen absorbirt. Die aus Alkohol oder Toluol umkrystallisirte und sodann über Natrium destillirte krystallinische Substanz erwies sich als *Hexamethylbenzol* (13). — Die-

(1) Gazz. chim. ital. 8, 289; Ber. 1878, 2030 (Corresp.). — (2) Paternò und Spica, Propylbenzol, JB. f. 1877, 374. — (3) Dieser JB.: aromatische Alkohole. — (4) Ber. 1878, 2049. — (5) Fittig, Schäffer und König, JB. f. 1868, 485; Fittica, JB. f. 1873, 364. — (6) Vgl. Berger, JB. f. 1877, 361 und Jacobsen, Ann. Chem. 184, 194. — (7) Dieser JB.: Phenole. — (8) Dieser JB.: Sulfosäuren. — (9) Ber. 1878, 31. — (10) Vgl. Jannasch, JB. f. 1877, 377. — (11) Dieser JB. S. 378. — (12) Compt. rend. 87, 260. — (13) Von Friedel und Crafts erhalten.

selbe Substanz hat Greene (1) auch durch Einwirkung von Zinkchlorid auf *Aceton* neben wenig Aethylen, Propylen und anderen Gasen erhalten.

F. Flawitzky (2) schied aus russischem *Terpentinöl* (Pinus sylvestris) in gröfserer Menge ein rechtsdrehendes *Terpen* aus, welches ein gröfseres Rotationsvermögen besafs als das von Tilden abgeschiedene (siehe den nachfolgenden Artikel). Das Terpen wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen über Soda und sodann durch Rectification mittelst des Glinsky'-schen Apparates gewonnen (3). Es besitzt den Siedepunkt 155,5 bis 156,5°, das Drehungsvermögen für 100 mm $[\alpha]_D = 27,7°$ bei 24,5° und das spec. Gewicht 0,8746 bei 0°, 0,8621 bei 16° und 0,8547 bei 24,5°. Durch trocknen Chlorwasserstoff geht es in ein bei 127° schmelzendes sowie sublimirendes, bei 204° siedendes *Chlorhydrat* über, welches aus Alkohol in grofsen Krystallen anschiefst. Dasselbe besitzt in alkoholischer Lösung ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = + 24,5°$ und $[\alpha]_l = + 30,5°$. Mit Salpetersäure und Alkohol giebt das Terpen ein Terpin. — Derselbe giebt den rechtsdrehenden *Camphenen* die Formel :

$$(CH_3)_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH{=}CH{-}CH{=}C{=}CH_2,$$

dem *Terebenthen* und *Australen* :

$$(CH_3)_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH_3$$

und den inactiven *Terpenen* die resp. Formeln :

$$(CH_3)_2{=}C{=}C(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_3$$

und

$$(CH_3)_2{=}C{=}C(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}C{=}CH_2.$$

W. A. Tilden (4) hat die *Kohlenwasserstoffe* aus russischem *Terpentinöl* (aus Pinus sylvestris und P. Ledebourii) sowie desjenigen der Blätter von Pinus sylvestris untersucht. Im ersteren, welches etwas Kreosot und Essigsäure enthielt und demzufolge vor der Destillatien mit Natronlauge geschüttelt

(1) Compt. rend. 87, 931. — (2) Ber. 1878, 1846 (Corresp.) und Bull. soc. chim. [2] 30, 433, 434. — (3) JB. f. 1875, 26. — (4) Chem. Soc. J. 1878, 1, 80.

wurde, fand Er ein *Terpen*, welches, abgesehen von seinem Drehungsvermögen (+ 23,3°) mit *Australen* (1) identisch zu sein scheint (Siedepunkt 157°). Aufserdem enthält dasselbe Oel in gröfserer Menge noch einen zweiten Kohlenwasserstoff der Formel $C_{10}H_{16}$, welches zwischen 171 bis 171,5° siedet, ein Drehungsvermögen von + 17° besitzt sowie das spec. Gewicht 0,86529 bei 15°, und endlich *Cymol* (2). — Das Oel der Blätter von Pinus sylvestris enthält aufser einem dem Australen chemisch identischen Kohlenwasserstoff (Rotationsvermögen + 18°,48′) ein linksdrehendes Terpen, welches mit dem oben erwähnten im Siedepunkte (171°) und spec. Gewicht übereinstimmt, aber linksdrehend (ungefähr —4°) ist, neben wenig Cymol. — An diese Untersuchung schliefst Tilden eine Betrachtung über die *Constitution* der *Terpene*.

J. de Montgolfier (3) erhielt durch Einwirkung von Natrium auf festes *Chlorwasserstoff-Terpentinöl* wesentlich zwei Körper, das inactive *Camphen* und einen *Kohlenwasserstoff* von der Formel $C_{10}H_{18}$, welcher dem Camphen sehr ähnlich ist, aber bei 120° schmilzt und in der Kälte weder von rauchender noch gewöhnlicher Schwefelsäure noch Salpetersäure angegriffen wird. Als Nebenproduct in kleiner Menge bildet sich bei dieser Reaction noch ein Kohlenwasserstoff, welcher nach dem Abdestilliren der erwähnten Körper in dem Rohproducte hinterbleibt und daraus durch Behandeln mit Wasser und sodann Ausschütteln mit Aether gewonnen werden kann. Derselbe hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{34}$ und ist ein *Dicamphenhydrür*. Er siedet bei 322° (corr.), hat ein spec. Gewicht von 0,9574 bei 19°, das Rotationsvermögen $[\alpha]_D = + 21°18'$ (in alkohlischer Lösung; das Chlorhydrat des Terpentinöls hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -26°$), einen colophoniumähnlichen Geruch und bildet eine zähe, kaum gefärbte Masse, ohne Dichroïsmus. In Aether, Benzol und ähnlichen Kohlenwasserstoffen ist es leicht löslich,

(1) JB. f. 1877, 376. — (2) JB. f. 1878, 360. — (3) Compt. rend. 87, 840.

löst sich in 5 Thl. absoluten Alkohols, dagegen sehr wenig in 95grädigem sowie Eisessig oder Essigsäureanhydrid. Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure greifen den Körper nicht, concentrirte Salpetersäure kaum an. — Aus dem *flüssigen* Chlorwasserstoff-Terpentinöl bildet sich durch Natrium eine flüssige Verbindung $C_{10}H_{18}$, welche einen citronenartigen Geruch, die Dichte 0,852 bei 19⁰ besitzt und ungefähr bei 163⁰ siedet. In Schwefelsäure löst sie sich unter Bildung einer Sulfosäure, in Salpetersäure unter Bildung eines Nitroproductes.

E. Fischer (1) erhielt bei der Einwirkung von *Chlor* auf *Naphtalin* keine nennenswerthen neuen Resultate (2). Es ist nur hervorzuheben, dafs die Chlorirung mittelst Kaliumchlorats zweckmäfsig derart vor sich geht, dafs man letzteres mit dem Naphtalin und wenig Wasser zu einer teigartigen Masse mischt, die zu kleinen Kugeln geformt in Salzsäure eingetragen werden. — *β-Naphtalintetrachlorid* schmilzt nach Fischer bei 116 bis 118⁰. — In einer Bemerkung findet A. Atterberg (3) Grund, die Existenz des β-Naphtalintetrachlorids anzuzweifeln.

J. Grabowsky (4) hat weitere Verbindungen von *Naphtalin* mit *Chloral* untersucht. Das früher (5) beschriebene Dinaphtyltrichloräthan, welches er jetzt *β-Dinaphtyltrichloräthan* nennt, stellt man am besten dar durch Hinzufügen von 6 Thl. englischer und später 6 Thl. rauchender Schwefelsäure unter Kühlung zu einem Gemisch von 3 Thl. Chloral, 8 Thl. Naphtalin und 6 Thl. Chloroform bis zur blauvioletten Farbe und faserigen Beschaffenheit. Das Rohproduct versetzt man darauf, sobald die Temperatur sich nicht mehr freiwillig erhöht, mit 15 bis 20 Thl. kalten Wassers, destillirt das Chloroform ab, wäscht den Rückstand zunächst mit kaltem Wasser und kocht ihn darauf mit 10 bis 15 Thl. heifsen Wassers aus. Die jetzt hinterbleibende Masse wird mit Alkohol behandelt und das darin Unlösliche aus Benzol umkrystallisirt, aus welcher sich der in

(1) Ber. 1878, 735 u. 1411. — (2) P. und E. Depouilly, JB. f. 1865, 399; Laurent, Ann. Chem. Pharm. 8, 8 (1833). — (3) Ber. 1878, 1223. — (4) Ber. 1878, 298. — (5) JB. f. 1873, 390.

Rede stehende Körper abscheidet. Nach Hinze krystallisirt er im biklinometrischen System mit dem Achsenverhältnifs a : b = 1,8766 : 1 und dem Winkel a c (Achsenschiefe) = 97°4'. In kaltem Alkohol löst er sich nicht, sehr wenig in siedendem und in Aether, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Anilin, schmilzt bei 156° und zerfällt bei der Destillation unter Salzsäureabspaltung in *β-Dinaphtyldichloräthylen* (siehe unten). Dieselbe Zersetzung erleidet es auch durch Kochen mit alkoholischem Kali, sowie beim Erhitzen auf 180° (während 24 Stunden) mit einem Gemisch von 10 Thl. Kaliumdichromat und 15 Thl. Schwefelsäure mit 3 Thl. Wasser verdünnt, sowie endlich durch Erhitzen mit Zinkstaub, neben Naphtalin, *Dinaphtylacetylen* und *Dinaphtylanthrylen* (siehe unten). Mit (10 Thl.) rauchender Salpetersäure in der Kälte giebt das β-Dinaphtyltrichloräthan ein *Tetranitroderivat,* welches bei 258° schmilzt und unlöslich ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. — Es ist sehr wahrscheinlich, dafs in der Rohmasse von der Bereitung des β-Dinaphtyltrichloräthans noch ein isomeres (α—) sich vorfindet, da bei der Destillation des nur mit Wasser gewaschenen Products mit Salzsäure ein dem oben erwähnten isomeres *α-Dinaphtyldichloräthylen* gewonnen wird. Um dasselbe in gröfserer Menge zu erhalten, verwendet man die alkoholischen Mutterlaugen von der Bereitung des β-Dinaphtyltrichloräthans, von welchen man das Flüssige abdestillirt. Das rückständige Harz wird sodann mit 20 Proc. seines Gewichts Kalk der Destillation unterworfen, das Destillat in wenig heifsem Benzol gelöst, das Auskrystallisirende (β-Dinaphtyldichloräthylen) entfernt, die abfliefsende Lauge verdunstet und der Rückstand aus siedendem Alkohol gereinigt. Das so erhaltene *α-Dinaphtyldichloräthylen* $(C_{10}H_7)_2{=}C{=}CCl_2$ läfst sich bei 120° trocknen, schmilzt bei 149 bis 150° und ist in Aether, Benzol und Chloroform leicht, in heifsem Alkohol ziemlich löslich, aus welchem es in langen farblosen seideglänzenden Nadeln sich abscheidet. — *β-Dinaphtyldichloräthylen* wird am leichtesten durch Destillation des mit Alkohol ausgekochten rohen Dinaphtyltrichloräthan gewonnen; aus heifsem Benzol wird es gereinigt, woraus es in

kurzen prismatischen, bei 219° schmelzenden und über 360° siedenden Säulen anschiefst. Es ist in Alkohol schwer, in Aether und Chloroform leichter, sehr leicht in Benzol und heifsem Naphtalin löslich. Mit rauchender Salpetersäure bildet sowohl diese Verbindung als auch die isomere α— ein Tetranitroderivat, von welchen *Tetranitro-α-Dinaphtyldichloräthylen* bei 213 bis 214°, das *Tetranitro-β-Dinaphtyldichloräthylen* bei 292 bis 293° schmilzt. — Das oben erwähnte *Dinaphtylacetylen* läfst sich am vortheilhaftesten durch Erhitzen bis zur schwachen Rothgluth eines Gemenges von 1 Thl. β-Dinaphtyldichloräthylen und 10 Thl. fein körnigem Natronkalk, dem noch Natronkalk (auf 25 cm Gemenge 10 cm) vorgelegt ist, in einer Glasröhre bereiten und zwar derart, dafs man zunächst den Kalk und dann das Gemenge (nach dem geschlossenen Theil des Rohrs hin) erhitzt. Das gewonnene schwarze Destillat wird nach mehrfachem Rectificiren mit Aether ausgezogen, welcher den neuen Körper in nadelförmigen kleinen Krystallen von der Formel $C_{22}H_{14}(C_{10}H_7\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_{10}H_7)$ fallen läfst. Derselbe schmilzt bei 225° und destillirt oberhalb 360°. Aus Alkohol krystallisirt es in langen seideglänzenden Nadeln; durch rauchende Salpetersäure wird es angegriffen. — *Dinaphtylanthrylen* $(C_{10}H_6)_2{=}C_2$ bildet sich am leichtesten durch Erhitzen von β-Dinaphtyltrichloräthan mit 15 Thl. Zinkoxyd bis zur dunklen Rothgluth analog der Darstellung des Dinaphtylacetylens und wird auch das Rohproduct durch Destillation und Auskochen mit Aether gereinigt. Aus Benzol umkrystallisirt und zwischen 280 und 300° sublimirt zeigt der neue Körper violett gefärbte bei 270° schmelzende Krystallblätter, die sich nur durch die *Pikrinsäure*verbindung völlig reinigen lassen. Diese, $C_{22}H_{12} . C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist krystallinisch.

H. Körner (1) beschrieb das *p-Dipropylbenzol* und einige Derivate desselben. Der Kohlenwasserstoff wurde bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von (1 Mol.) *p-Dibrom-*

(1) Ber. 1878, 1863.

benzol (89° Schmelzpunkt) (1) auf (3 Mol.) Propylbromid und (6 Mol.) Natrium, letzteres in dünnen Scheiben in Benzol vertheilt (10 g auf 25 g Dibrombenzol), während der Dauer von 24 Stunden erhalten. Zweckmäſsig erhitzt man noch das so gewonnene Gemenge, mit 10 g Propylbromid auf 25 g Dibrombenzol versetzt, nachdem es am aufgerichteten Kühler durch Quecksilber abgesperrt ist, zwei Stunden lang auf 120° und fractionirt sodann das Reactionsproduct. Der neue Körper $\left(C_6H_4 < \begin{matrix} C_3H_{7[1]} \\ C_3H_{7[4]} \end{matrix}\right)$ siedet zwischen 220 und 222° und ist eine farblose, stark lichtbrechende, in Kältemischungen nicht erstarrende Flüssigkeit von aromatischem Geruch, leichter als Wasser und mit dessen Dämpfen leicht flüchtig. Durch Digestion mit rauchender Schwefelsäure bildet es *p-Dipropylbenzolsulfosäure* $C_6H_3(C_3H_7)_2HSO_3$, die aus dem *Bleisalz* $[C_6H_3(C_3H_7)_2SO_3]_2Pb + H_2O$ dargestellt, feine perlmutterglänzende hygroskopische, bei 62° schmelzende Nadeln darstellt. Das Bleisalz krystallisirt in seideglänzenden, concentrisch vereinigten Nadeln. Das *Baryumsalz* $[C_6H_3(C_3H_7)_2SO_3]_2Ba + {}^1/_2 H_2O$, aus dem Bleisalz mittelst Schwefelsäure und Neutralisiren des Filtrats durch Baryumcarbonat erhalten, bildet zu kugeligen Gebilden vereinigte weiſse Nadeln; das *Calciumsalz* $[C_6H_3(C_3H_7)_2SO_3]_2Ca + 9H_2O$, dem vorhergehenden analog mittelst Calciumcarbonat bereitet, groſse, orthorhombische farblose glänzende Prismen, die durch zwei Domaflächen abgestumpft sind. — *Dinitro-p-dipropylbenzol* $C_6H_2(C_3H_7)_2(NO_2)_2$ läſst sich durch Eintropfen von p-Dipropylbenzol in rauchende Salpetersäure unter Abkühlung darstellen. Aus Alkohol schieſst es in groſsen rechtwinkligen farblosen Tafeln mit abgestumpften Ecken an, vom Schmelzpunkt 65°. — Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. concentrirter Säure mit 3 Vol. Wasser) nach anhaltendem Kochen geht das Dipropylbenzol in *Propylbenzoësäure* $C_6H_4(C_3H_7)COOH$ über, eine aus heiſsem Wasser in mikroskopischen monoklinen

(1) JB. f. 1869, 387 und f. 1871, 430.

sechsseitigen, schiefrhombischen Prismen krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 140°, die sich auch in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löst und sublimirbar ist. Das *Baryumsalz* $[C_6H_4(C_3H_7)COO]_2Ba + 2H_2O$ zeigt atlasglänzende Tafeln, das *Calciumsalz* $[C_6H_4(C_3H_7)COO]_2Ca + 3H_2O$ feine atlasglänzende Nadeln.

F. Landolph (1) stellte durch Einwirkung von *Fluorboräthylen* (2) auf *Campher* einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{12}H_{18}$ dar. Die Reaction geht bei 200 bis 220° während zwölf bis achtzehn Stunden in einem verschlossenen Gefäfse unter schwacher Kohlensäureentbindung vor sich; wobei zu beachten ist, dafs die Einwirkung nicht länger von Statten gehe, weil sodann durch die entstehende Fluorwasserstoffsäure die Röhren zerbrechen. Das flüssige Rohproduct giefst man von der ausgeschiedenen Borsäure ab, fractionirt zur Reinigung zum Siedepunkte 180 bis 220°, wäscht diese Fraction mit warmem Wasser und destillirt von Neuem. Der reine Körper, *Methylpropyläthylbenzol* oder *Aethylencymol* siedet zwischen 185 und 190° und ist eine ziemlich angenehm campherartig riechende Flüssigkeit.

R. Fittig und A. Schmitz (3) haben das von Fittig, Gräbe und Barbier (4) erhaltene *Diphenylenmethan (Fluoren)* genauer studirt. Die Darstellung des letzteren geschieht am besten durch Destillation eines innigen Gemisches aus Zinkstaub und Diphenylenketon (5) mit aufgeschüttetem Zinkstaub aus einer Röhre von bömischem Glase bei sehr langsam gesteigerter Temperatur. Das Rohproduct wird wieder destillirt. Den Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs fanden Sie den früheren Angaben (113 bis 114°) ziemlich gemäfs zu 112 bis 113°, indefs den Siedepunkt erheblich niederer als früher (300 bis 305°) zu 294 bis 295°. *Diphenylenmethanpikrinsäure* $C_{13}H_{10}, C_6H_2(NO_2)_3OH$ schmilzt nach Ihnen bei 79 bis 80° (nach Barbier bei 80 bis 82°). *Dibromdiphenylenmethan* $C_{13}H_8Br_2$ scheint dimorph zu sein. Es

(1) Compt. rend. 86, 1267. — (2) JB. f. 1877, 825. — (3) Ann. Chem. 193, 134. — (4) JB. f. 1873, 374; f. 1874, 413 u. 414; f. 1876, 417. — (5) JB. f. 1872, 431; f. 1874, 414 u. 533.

schmilzt zwischen 162 und 163° und zeigt die eine Modification, in welcher es Fittig und Schmitz im Gegensatz zu Barbier (1) erhielten, nach Arzruni (2) die monosymmetrische Combination m(110)∞P, q(011)P∞ und c(001)0P und manchmal noch b(010)∞P∞. Die Krystalle sind tafelförmig nach c(001). Spaltbarkeit nach c(001)0P und eine weniger vollkommene nach b(010)∞P∞. Winkel (110) : (1$\bar{1}$0) 57°42′, (110) : (001) 79°48½′, (011) (001) 34°20′. a : b : c = 0,5625 : 1 : 0,6974. β = 78°21′. Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene, bildet aber mit der Achse c einen Winkel von 35°21′ im spitzen Winkel β. Die erste Mittellinie liegt in der Symmetrieebene, die zweite ist die Symmetrieaxe. Der stumpfe Achsenwinkel an zwei Platten nach b(010) in Oel gemessen beträgt für Natriumlicht $2 H_0 = 121°58'$. — *Dinitrodiphenylenmethan* (3) bildet entgegengesetzt den Angaben Barbier's, nach dessen Vorschrift es übrigens dargestellt wurde, farblose, bei 199 bis 201° schmelzende Nadeln, die in siedendem Alkohol sehr schwer löslich sind. — Bei der Oxydation mittelst Chromsäureanhydrid in Eisessig nach dem von Barbier eingehaltenen Verfahren bildet sich *Diphenylenketon*. Ein von Barbier (4) beschriebenes *Chinon* $C_{13}H_8O_2$ konnte nicht nachgewiesen werden. (Hiernach erscheint die Indentität von Diphenylenmethan und Fluoren noch zweifelhaft.)

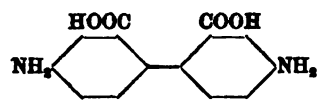
G. Schultz (5) erhielt aus der von Griefs (6) aus m-Oxybenzoësäure dargestellten *Diamidodiphensäure* mittelst Ueberführung in die Tetrazoverbindung durch Einleiten von salpetriger Säure in das salpetersaure oder besser salzsaure Salz und darauf durch Jodwasserstoff in die *Dijoddiphensäure*, nach Zersetzung der letzteren mit Natriumamalgam *Diphensäure*. Hiernach besitzt die Diphensäure die Structurformel :

HOOC COOH

,

(1) JB. f. 1873, 374; f. 1874, 413 u. 414; f. 1876, 417. — (2) Ann. Chem. 193, 188. — (3) Barbier, Dinitrofluoren, JB. f. 1876, 418. — (4) JB. f. 1874, 415. — (5) Ber. 1878, 215. — (6) JB. f. 1874, 774.

da der Diamidodiphensäure, weil sie aus der Metanitrobenzoësäure nach Griefs bereitet wird, die Constitution:



zukommt. Es ist aber damit zugleich (im Sinne der Structurlehre) erwiesen, dafs für das *Phenanthren* die von Fittig und Ostermayer (1) aufgestellte Formel am Platz ist. — Die Dijoddiphensäure ist ein gelber, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslicher Körper vom Schmelzpunkt gegen 260°.

O. Zeidler (2) untersuchte die im *Rohanthracen* vorkommenden Substanzen genauer. Das Anthracen wurde zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser zweimal und darauf mit Essigäther bei gewöhnlicher Temperatur zweimal ausgezogen. Der danach verbleibende Rückstand, welcher im Wesentlichen aus Anthracen bestand, wurde zurückgestellt, während die durch Essigäther in Lösung gegangene Substanz durch Abdestilliren desselben gewonnen und mittelst Alkohol und Benzol weiter verarbeitet wurde derart, dafs man ihn zunächst mit 40 grädigem Alkohol erwärmte, das Filtrat bei Seite stellte (I), den Rückstand mit Benzol erwärmte, abfiltrirte (II) und den jetzt noch verbleibenden Rückstand mit einer unzureichenden Menge heifsen Benzols behandelte. Das kommende Filtrat (III) wie der Rückstand (IV) wurden gleichfalls zur Untersuchung gezogen. Aus dem Filtrat I läfst sich nach dem Abdunsten des Alkohols und Destilliren des Rückstandes eine von 260 bis 285° siedende Fraction gewinnen, die in einer möglichst geringen Menge heifsen Alkohols gelöst, durch Abkühlen einen zwischen 100 und 150° schmelzenden Körper fallen läfst, von dem ein Theil in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Dieser erwies sich als bei 242° schmelzendes *Carbazol* (3), welches auch an der Pikrinsäureverbindung erkannt wurde. Der in Schwefelkohlenstoff lösliche

(1) In der JB. f. 1872, 898 erwähnten Abhandlung. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 76, 281. — (3) Gräbe und Glaser, JB. f. 1872, 654.

Theil kann durch die Pikrinsäureverbindung gereinigt werden. Zersetzt man diese durch Ammoniak, löst den Kohlenwasserstoff in Alkohol, setzt der kochenden Flüssigkeit Wasser bis zur beginnenden schwachen Trübung zu und gießt von einem sich abscheidenden Oel ab, so setzt sich (unter Wiederholung des Processes) aus dem verdünnten Alkohol *Phenanthren* an. Das Filtrat II wird vom Benzol durch Verdunsten befreit, der Rückstand mit Eisessig abgewaschen und mit Ligroïn ausgezogen. Dieses liefs einen Theil ungelöst, der wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{18}H_{10}$ besafs (Schmelzpunkt 102 bis 104°); der in Ligroïn lösliche Theil enthielt einen Körper von der Formel $C_{14}H_{10}$, der zwischen 95 bis 97° *(Phenanthren?)* schmolz; er wurde durch Auflösen in Alkohol, Ausfällen mit Wasser als Oel und Umkrystallisiren des letzteren aus Alkohol gereinigt. Das Filtrat III giebt mit einer heifs gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Benzol eine Pikrinsäureverbindung, die man fractionirt auskrystallisiren läfst. Aus den ersteren Fractionen, die durch Ammoniak zerlegt, aus Alkohol umkrystallisirt und von Neuem in die Pikrinsäureverbindung verwandelt werden, läfst sich sodann durch erneute Zerlegung ein bei 115° schmelzender, in glänzenden grofsen, nicht fluorescirenden Blättern krystallisirender Körper von der Formel $C_{16}H_{12}$ erhalten, das *Pseudophenanthren* (1). Dieses giebt eine bei 147° schmelzende *Pikrinsäureverbindung*, die in hellrothen Nadeln krystallisirt und durch Oxydation in ein bei 170° schmelzendes, gelbes, schlecht sublimirendes, in Alkohol und Benzol leicht lösliches *Chinon* übergeht. Der Rückstand IV besteht aus *Carbazol*, das durch Umkrystallisiren aus Eisessig und Verwandeln in die Pikrinsäureverbindung gereinigt werden kann. — Das *englische Rohanthracen* giebt nach Zeidler den vorhergehenden ähnliche Resultate; aus dem Filtrate II werden aus einem in Alkohol schwer löslichen Antheile, der mittelst Ligroïn fractionirt krystallisirt werden kann, eine Reihe von 189° allmählich bis 195° schmelzende Fractionen erhalten, die einen

(1) Vgl. Gräbe, JB. f. 1874, 545.

Kohlenwasserstoff von der wahrscheinlichen Formel $C_{14}H_{10}$ *(Synanthren)* darstellen (1). Derselbe liefert mittelst Lösen in Schwefelkohlenstoff und Hinzufügen von Brom ein *Dibromsubstitutions*product ($C_{14}H_8Br_2$), das in hellgelben mikroskopischen Nadeln krystallisirt, unzersetzt sublimirbar ist und bei 175° schmilzt. In Benzol und Theerölen ist es leichter als Dibromanthracen, in heifsem Alkohol ziemlich reichlich löslich. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es allmählich in ein daraus durch Wasser fällbares zähes Harz verwandelt, aus dem sich nichts Krystallinisches mehr gewinnen läfst. Durch Oxydation konnten bis jetzt keine glatten Resultate erhalten werden.

G. Goldschmiedt (2) hat Seine (3) Untersuchungen über das *Idryl* ausführlicher veröffentlicht.

R. Fittig und F. Gebhard (4) haben den von Ihnen (5) beschriebenen Verbindungen des *Fluoranthens* noch ein paar neue hinzugefügt. Nach Groth (6) krystallisirt das letztere monosymmetrisch mit dem Achsenverhältnifs a : b : c = 1,495 : 1 : 1,025; β = 82°50' und bildet es sehr dünne Blättchen nach c = 0P, r = + P∞, p = ∞P, welche nach der Symmetrieachse stark verlängert sind. Annähernd gemessen sind p : p = 68°, p : c = 86°, r : c = 36 ²/₃°. Spaltbar nach 0P, optische Achsenebene parallel der Symmetrieebene, erste Mittellinie fast senkrecht zu 0P. Die Krystalle besitzen starke Doppelbrechung. — *Dibromfluoranthen* ($C_{15}H_8Br_2$) bildet sich durch Eintragen von Brom in eine Auflösung des Kohlenwasserstoffs in Schwefelkohlenstoff und läfst sich aus letzterem reinigen. Hieraus krystallisirt es in hellgelblich grünen glänzenden, zwischen 204 und 205° schmelzenden Nadeln, die in Alkohol, Aether und Eisessig sehr schwer, leichter in heifsem Schwefelkohlenstoff löslich sind. — Neben der beschriebenen Diphenylenketoncarbonsäure bildet sich bei der *Oxydation* des Fluoranthens mittelst Chromsäure ein *Fluoranthenchinon* in rothen bei 187 bis 188°

(1) Vgl. Fritzsche, Photen und Phosen, JB. f. 1868, 403. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **78**, 319. — (3) JB. f. 1877, 388. — (4) Ann. Chem. **193**, 142. — (5) JB. f. 1877, 390. — (6) Ann. Chem. **193**, 145.

schmelzenden Nadeln, welches in dem in kohlens. Natrium unlöslichen Oxydationsproduct sich vorfindet. — Trägt man die *Diphenylenketoncarbonsäure* in schmelzendes Kaliumhydroxyd ein, so entsteht *Isodiphensäure* $C_{12}H_8(COOH)_2$, die aus Wasser sich reinigen läfst. Dieselbe bildet kleine farblose, in kaltem Wasser fast nicht, in siedendem schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 216°. *Isodiphens. Baryum* $C_{14}H_8O_4Ba + 6H_2O$ krystallisirt schwierig aus Wasser, in dem es leicht, aber langsam löslich ist, in durchsichtigen Prismen. — *Isodiphens. Calcium* $C_{14}H_8O_4Ca + 2H_2O$ ist ein weifses Salz. — *Isodiphens. Silber* $C_{14}H_8O_4Ag_2$ bildet einen weifsen, in siedendem Wasser wenig löslichen Niederschlag. — Durch Erhitzen mit Kalk wird die Isodiphensäure wie die Diphensäure in *Diphenylenketon* (1) verwandelt. — Atterberg (2) giebt dem *Fluoranthen* die Formel $C_2H_2{=}(C_6H_3)_2{=}CH_2$.

Der in diesem Bericht: aromatische Alkohole erwähnte Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{10}$ aus Styrolenalkohol (3) geht nach weiteren Untersuchungen von A. Breuer und Th. Zincke (4) bei der Oxydation durch Chromsäure in das *Chinon* $C_{16}H_{10}O_2$ über, welches mittelst wässerigem oder alkoholischem Kali in das *Oxychinon* $C_{16}H_{10}O_3$ verwandelt wird. Dieses läfst sich am besten durch Erwärmen mit wässerigem Alkali bis zur Lösung und Ausfällen nach dem Verdünnen mit Wasser durch Salzsäure erhalten, sowie aus Alkohol umkrystallisiren, woraus es in langen goldglänzenden durchsichtigen Nadeln oder dickeren Prismen, welche bei auffallendem Licht schwachen Dichroïsmus zeigen, anschiefst. Es schmilzt zwischen 143,5 und 144,5°, sublimirt schwierig unter theilweiser Zersetzung und löst sich leicht in heifsem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, weniger in Ligroïn, Essigsäure und kaltem Alkohol. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe, aus welcher Lösung es durch Wasser unverändert ausgeschieden wird. Das Oxychinon bildet mit Alkalien,

(1) JB. f. 1872, 481. — (2) Ber. 1878, 1224. — (3) JB. f. 1877, 589. — (4) Ber. 1878, 1995.

den Erdalkalien Baryt und Strontian, sowie den Basen der schweren Metalle beständige Verbindungen von der Formel $C_{16}H_9(OR)O_2$. Die Schwermetallverbindungen stellen violette, rothe oder dunkle Niederschläge vor. Das *Acetylderivat* $C_{16}H_9(OC_2H_3O)O_2$ krystallisirt in kleinen gelben durchsichtigen, bei 110 bis 111° schmelzenden sechsseitigen Tafeln, die in Alkohol sowie den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln sich leicht auflösen. Das *Benzoylderivat* $C_{16}H_9(OC_7H_5O)O_2$ erscheint in größeren gelben monoklinen, bei 120 bis 121° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslichen Krystallen. Von wässeriger schwefliger Säure wird das Oxychinon in ein *Oxychinhydron* übergeführt, ein aus Benzol leicht krystallisirender, in dicken stahlblauen Blättern oder Nadeln vom Schmelzpunkt 154 bis 155° erscheinender Körper. Verwendet man Zinnchlorür oder Jodwasserstoffsäure zur Reduction, so entsteht ein *Oxyhydrochinon* in bei 72 bis 73° schmelzenden Nadeln, die im trocknen Zustande beständig sind, sich aber bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol leicht in das Oxychinon zurückverwandeln. — Versetzt man eine alkoholische Lösung des Chinons mit *Ammoniak*, so erhält man nach dem Auskrystallisiren und Fällen der Mutterlauge durch Wasser rothe Massen, welche aus Alkohol gereinigt die Formel $C_{16}H_{11}O_2N$ besitzen, während in der wässerigen Flüssigkeit ein Ammonsalz des Chinons verbleibt. Der neue Körper krystallisirt in flachen glänzenden rubinrothen, bei 173,5 bis 174° schmelzenden Blättern, die unzersetzt sich sublimiren lassen und in Benzol wie Chloroform sehr leicht, in Petroleumäther, kaltem Alkohol und Eisessig wenig löslich sind. Durch Natronlauge wird der Körper unter Ammoniakentbindung in das Oxychinon verwandelt. Derselbe giebt mit Essigsäureanhydrid bei 150 bis 160° ein *Diacetylderivat*, wodurch es möglich erscheint, daſs ihm die Constitution $C_{16}H_8(OH)\begin{cases}O\\NH\end{cases}$ zukommt. Letzteres krystallisirt in langen glänzenden goldgelben Nadeln, schmilzt bei 200 bis 201° und ist in Chloroform und Benzol leicht, in Petroleumäther, Aether, Alkohol und kaltem Eisessig schwer löslich. Dieses Acetylderi-

vat liefert sowohl durch Alkalien als namentlich auch durch rauchende Salzsäure das Oxychinon $C_{16}H_{10}O_3$. — Zur Aufklärung der Constitution des Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{10}$ haben Breuer und Zincke sowohl diesen als das Chinon als das Oxychinon einer durchgreifenden Oxydation mittelst chroms. Kalium und Schwefelsäure unterworfen. Abweichend von dem Verhalten gegen Chromsäure liefert dabei der Kohlenwasserstoff durch längere Einwirkung *Benzoësäure*; das Chinon geht sehr leicht in diese Säure über, während das Oxychinon sowohl durch die Chromsäuremischung als übermangans. Kalium neben Benzoësäure noch *Phtalsäure* giebt. Diese Thatsachen sprechen einigermafsen für die Constitution des Kohlenwasserstoffs $= (C_6H_5)_2=C_4H_4$.

Durch Einwirkung von Cymol auf Benzylchlorid bei Gegenwart von Zink erhielt G. Mazzara (1) das *Benzylcymol* $C_{10}H_{13}.C_6H_5CH_2$) vom Siedepunkt 296 bis 297°. Es ist in Wasser nicht, hingegen löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und hat das spec. Gewicht 0,98701 bei 0°. Rauchende Schwefelsäure bildet, am besten bei der Temperatur des Wasserbades, mit dem Benzylcymol eine *Disulfosäure* $C_{17}H_{18}(SO_3H)_2$.

Offenbar denselben Kohlenwasserstoff stellte K. Weber (2) aus Cymol und Benzylchlorid mittelst der von Zincke (3) angegebenen Methode dar. Es wurde zweckmäfsig befunden, das Cymol (welches aus 2 Mol. Campher und 1 Mol. Posphorsäureanhydrid bereitet war (4)) und Benzylchlorid zu gleichen Theilen unter Zusatz von wenig Zinkstaub (100 g Gemisch mit einer Messerspitze voll) am Rückflufskühler so lange zu erhitzen, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entwichen. Das flüssige Rohproduct wird darauf fractionirt. Der neue Körper C_6H_5-CH_2-$C_{10}H_{13}$ ist eine bei 308° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,9685 bei 15°. Er geht durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in *Benzoylterephtalsäure* C_6H_5-CO-$C_6H_3(COOH)_2$ über, eine in Wasser und Toluol fast völlig unlösliche, in Alkohol und Aether

(1) Gazz. chim. ital. 1878, 8, 508. — (2) Inauguraldissertation, Marburg 1878. — (3) JB. f. 1871, 435; f. 1873, 349, 374, 639. — (4) Vgl. JB. f. 1873, 362.

leicht lösliche, über 290° schmelzende Säure. Aus dem schmierigen Rohproduct wird dieselbe am besten nach dem Trocknen des letzteren an der Luft durch Behandeln mit Toluol, welches die Verunreinigungen auflöst, gereinigt und aus dem *Baryumsalz* abgeschieden. Dieses läfst sich vortheilhaft durch allmählichen Zusatz von Alkohol zur wässerigen Lösung rein darstellen. Es bildet körnige, in Wasser schwer lösliche Krystalle von der Formel $C_{15}H_8O_5Ba, 5H_2O$. Das *Calciumsalz* $C_{15}H_8O_5Ca, H_2O$ zeigt ein ähnliches Aeufsere. Der *Methyläther* $C_{15}H_8O_5(CH_3)_2$, aus dem Silbersalz bereitet, bildet bei 100 bis 101° schmelzende weifse Nadeln, der *Aethyläther* quadratische Prismen von demselben Schmelzpunkt. — Durch Zink und Salzsäure wird die Benzoylterephtalsäure zu einer *Säure* reducirt, dessen *Calciumsalz* $C_{30}H_{18}O_8Ca + 3H_2O$ als körniges Pulver erscheint; durch Natriumamalgam zu einer solchen, die ein *Baryumsalz* $C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}C_6H_3(COO)_2Ba$ (weifses, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver) der *Benzylterephtalsäure* bildet.

H. Schmidt und G. Schultz (1) erhielten durch Behandeln von Paradiphenylbenzol (2) mit rauchender Salpetersäure *Trinitroparadiphenylbenzol* $[C_{18}H_{11}(NO_2)_3]$ vom Schmelzpunkt 190°. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in langen weifsen Nadeln. Wird die Nitrirung in Eisessig vorgenommen, so entsteht hauptsächlich *Dinitrodiphenylbenzol*, ein bei 264° schmelzender, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sowie in Eisessig, selbst in heifsem, schwer löslicher Körper.

W. Hemilian (3) erhielt *Diphenylenphenylmethan* durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf in Benzol gelösten Fluorenalkohol. Man erhitzt zu dem Ende 12 g P_2O_5 mit einer gesättigten Lösung von 10 g Fluorenalkohol in Benzol 5 Stunden lang auf 140 bis 150° im geschlossenen Rohr. Nachdem das Reactionsproduct mit Wasser gewaschsn und das überschüssige Benzol daraus auf dem Wasserbade entfernt, wird es destillirt

(1) Ber. 1878, 1755. — (2) JB. f. 1876, 371 und Riese, JB. f. 1870, 559. — (3) Ber. 1878, 202; Bull. soc. chim. [2] 29, 371 (Corresp.).

und das erstarrte Destillat aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Der reine Körper [$(C_6H_4)_2$=CH . C_6H_5] bildet feine lange seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 145,5°, die in Alkohol und Aether schwer, in Benzol und heifsem Wasser leicht löslich sind. — Derselbe stellte *Diphenylentolylmethan* [$(C_6H_4)_2$=CH-C_6H_4 . CH_3] auf analoge Weise mittelst Toluol aus Fluorenalkohol dar. Dasselbe krystallisirt in feinen seideglänzenden bei 128° schmelzenden Nadeln, die sich gegen Lösungsmittel der obigen Verbindung gleich verhalten und sich wie letztere mit Pikrinsäure nicht verbinden. — Das gleiche, oben beschriebene *Diphenylenphenylmethan* hat W. Hemilian (1) aus *Triphenylmethanchlorid* $(C_6H_5)_3CCl$ durch Erwärmen über 200° erhalten. Letzteres bildet sich aus Triphenylcarbinol (2) und Phosphorpentachlorid zu gleichen Molekülen bei gewöhnlicher Temperatur. Nachdem das Phosphoroxychlorid von der Rohmasse freiwillig abdestillirt ist, erhitzt man zur Gewinnung des Kohlenwasserstoffs den Rückstand in einer Retorte. Das Diphenylenphenylmethan wird durch Chromsäuremischung in *β-Benzoylbenzoësäure* (3) verwandelt.

Das von Jäger (4) dargestellte *Dithymyläthan* ist auch von Steiner (5) aus Thymol und Paraldehyd erhalten und von Demselben *Dithymoläthan* benannt worden. Zur Darstellung des letzteren versetzt man eine Lösung von 50 Thl. Thymol in 10 Thl. Paraldehyd zu kleinen Antheilen mit einem Gemisch von gleichen Volumen Zinnchlorid und Chloroform unter beständigem Schütteln und Abkühlen. Das Hinzufügen von Zinnchlorid wird so lange fortgesetzt, als noch eine geringe Erwärmung stattfindet und bis die Masse weifse Dämpfe auszustofsen beginnt. Nachdem die zäh gewordene Masse einige Stunden gestanden hat, bringt man Wasser hinzu, destillirt das Chloroform ab, entfernt aus dem Rückstande das Thymol durch Wasserdampf und krystallisirt endlich die hinterbliebene Masse nach dem Trocknen aus siedendem Benzol. Nach Steiner schmilzt das Dithymol-

(1) Ber. 1878, 837; Bull. soc. chim. [2] 30, 24 (Corresp.). — (2) JB. f. 1874, 443. — (3) JB. f. 1874, 667. — (4) JB. f. 1877, 602. — (5) Ber. 1878, 287.

äthan bei 185°; es krystallisirt aus Alkohol in grofsen Tafeln, aus Benzol in Nadeln und ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Methylalkohol, Aether und Chloroform, schwer in kaltem Benzol sowie fast nicht löslich in kochendem Petroleumäther. — *Diacetyldithymoläthan* $C_{26}H_{34}O_4$, mittelst Essigsäureanhydrid bei 160° während tagelanger Einwirkung erhalten, krystallisirt aus Alkohol in kleinen farblosen bei 100° schmelzenden, unzersetzt destillirenden, in Wasser nicht löslichen Nadeln. Dieselben sind in Alkohol und den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. — *Dibenzoyldithymoläthan* $C_{36}H_{38}O_4$ wird analog dem vorhergehenden Körper mittelst Benzoylchlorid bei 150° erhalten. Der Körper krystallisirt in Nadeln, die bei 190° schmelzen und sich im übrigen dem Diacetylderivat gegen Lösungsmittel ähnlich verhalten. — *Diäthyldithymoläther* $C_{26}H_{38}O_2$ bereitet man derart, dafs man Dithymoläthan in Alkohol auflöst, mit der berechneten Menge Jodäthyl und Aetzkali im Rückflufskühler mehrere Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt, die alkoholische Lösung von Alkohol befreit, in Wasser giefst, um das Jodkalium zu entfernen und die abgeschiedene weifse Masse aus Alkohol umkrystallisirt. Der neue Körper bildet bei 72° schmelzende Nadeln, welche bei 100° Alkohol verlieren und sodann allmählich porcellanartig werden. — Durch *Oxydation* von Dithymoläthan mittelst Braunstein und Schwefelsäure erhält man einen Körper von den Eigenschaften des *Thymochinons* (1). Derselbe bildet sich auch durch gleiche Behandlung aus *Diacetyldithymoläthan.*

Albright, Margan und Woolworth (2) haben nach der von Friedel und Crafts (3) angegebenen Methode das *Hexaäthylbenzol* bereitet. Dasselbe krystallisirt in monoklinen Prismen, schmilzt bei 123° und kocht bei 286°. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt es.

C. Engler (4) hat zwei neue Bildungsweisen des *Tetraphenyläthans* (5) beschrieben. Dieses entsteht einerseits aus

(1) JB. f. 1871, 587. — (2) Compt. rend. 86, 887. — (3) JB. f. 1877, 320. — (4) Ber. 1878, 926. — (5) JB. f. 1876, 430 und dieser JB. : Ketone.

Benzophenonsulfid (1) mittelst Kupfer, andererseits aus Diphenylchlormethan mittelst Natrium. Für die erstere Darstellung, welche sich namentlich für die Gewinnung gröfserer Mengen eignet, trägt man das Sulfid bis zur Sättigung in kochenden Alkohol ein und kocht die Lösung mehrere Stunden lang am Rückflufskühler mit durch Zink gefälltem Kupfer. Auch läfst sich das Sulfid mit dem zehnfachen Gewicht Kupfer aus einer Retorte destilliren. Für die Darstellung aus *Diphenylchlormethan* $(C_6H_5)_2CHCl$, welches durch Einleiten von trockner Salzsäure in abgekühltes Benzhydrol entsteht, löst man ersteres in Benzol, trägt Natrium ein und kocht etwa 4 Stunden damit am Rückflufskühler. Das Tetraphenyläthan krystallisirt besonders gut aus Chloroform, worin es sich wie in Schwefelkohlenstoff leicht löst. Engler giebt demselben die *Constitutions*formel $(C_6H_5)_2{=}C_2H_2{=}(C_6H_5)_2$ (2).

Lauenstein und Kloz (3) haben einige Derivate des *Tetraphenyläthans* (4) beschrieben. *Tetraphenyläthansulfosäure* bildet sich aus dem Kohlenwasserstoff durch Erwärmen mit englischer Schwefelsäure. Das *Baryumsalz* $C_{26}H_{18}(SO_3)_4Ba_2$ stellt eine leicht lösliche krystallinische Masse dar, die freie Säure scheidet sich aus Alkohol in Krystallen ab. Das *Phenol* $C_{26}H_{18}(OH)_4$ entsteht aus der Sulfosäure durch Schmelzen mit Kali. Es bildet nach der Entfärbung durch Thierkohle aus Alkohol, dem bis zur Trübung Wasser hinzugesetzt wird, umkrystallisirt schwach gelblich gefärbte, bei 248° schmelzende Blättchen. Ein *Tetranitroderivat* $C_{26}H_{18}(NO_2)_4$ erhält man durch Nitriren in der Kälte, welches aus Anilin in Krystallen anschiefst. Dasselbe läfst sich in ein Amidoderivat überführen.

(1) Dieser JB. : Ketone. — (2) Dieser JB. : Ketone. — (3) Ber. 1878, 929. — (4) Siehe den vorigen Artikel.

Halogenverbindungen der Fettreihe.

O'Neill F. Kelly (1) unterwarf *Dichlorhydrin* und *Epichlorhydrin* sowie *Allylalkoholdibromür* $C_3H_5Br_2OH$ (2) der Einwirkung von *Chlorkohlensäureäther* bei Gegenwart von 1 procentigem Natriumamalgam. Im letzteren Falle erhielt Er keine glatten Umsetzungsproducte, sondern die Reactionsmasse enthielt hauptsächlich Kohlensäureäther und Propylenbromür, dagegen bildet sich aus Dichlorhydrin der Körper $C_6H_{10}Cl_2O_3$, aus Epichlorhydrin $C_6H_{10}O_3$. Jenen ($C_6H_{10}Cl_2O_3$) stellt man am besten durch Erhitzen von 54 g Chlorkohlensäureäther, 32 g Dichlorhydrin und 2,4 kg 1 procentigem Natriumamalgam in einem Salzbade dar. Die Reaction geht unter Entbindung von Kohlensäure und Kohlenoxyd sowie wenig Aethylen vor sich; der aus dem Rohproduct durch Eingiefsen in Wasser, Trocknen und Rectificiren des sich abscheidenden Oels gewonnene neue Körper siedet zwischen 225 und 230° und wird durch wässeriges Kali nur schwierig unter Bildung von Glycerin verseift. Derselbe entsteht wahrscheinlich auch als erstes Product durch Einwirkung der erwähnten Körper für sich, ohne Natrium; allein versucht man, ihn auf diese Weise zu erhalten, so zerlegt er sich dabei sogleich unter Bildung von Kohlensäure und Aethylen. Er besitzt deshalb sehr wahrscheinlich die Constitution $COH.(CH_2Cl)_2.COOC_2H_5$. — Epichlorhydrin (46 g auf 54 g Chlorkohlensäureäther und 2,6 kg 1 procentiges Natriumamalgam) reagirt gleichfalls unter Abscheidung von Kohlensäure und Kohlenoxyd; der neue Körper $C_6H_{10}O_3$ siedet zwischen 145 und 150° und hat das spec. Gewicht 0,9931 bei 21,5°. Mit wässerigem Kali verseift er sich langsam zu Allylalkohol; hiernach besitzt er sehr wahrscheinlich die Constitution $\left(\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH\end{matrix}\!\!>O\right)\text{-}CH_2\text{-}COOC_2H_5$. Er ist daher nicht als der Aether der von Hartenstein (3) beschriebenen Epihydrincarbonsäure zu betrachten.

(1) Bull. soc. chim. [2] 29, 488; Chem. News 37, 271. — (2) JB. f. 1870, 458; f. 1872, 500. — (3) JB. f. 1873, 566.

E. Demole und H. Dürr (1) haben verschiedene *Halogenderivate* der Oxydation mittelst freien Sauerstoffs ausgesetzt und dabei Folgendes beobachtet: *Dichloräthylen* $C_2H_2Cl_2$ wird unter Bildung saurer Dämpfe oxydirt; *Chlorbromäthylen* CHCl-CHBr (2) (aus Monochloräthylen C_2H_3Cl mittelst Brom und spätere Behandlung des gebildeten Productes $C_2H_3ClBr_2$ mit Kali bereitet) liefert unter Wärmeentbindung neben einer kleinen Menge einer bei 140° siedenden Flüssigkeit den Körper C_2H_2ClBrO, der zwischen 128 und 132° destillirt. Dieser erwies sich als ein Gemenge von Chloracetylbromid und Bromacetylchlorid, da er durch Behandlung mit Wasser bei 100° ein Gemisch von Chlor- und Bromessigsäure und durch Alkohol ein solches der Aether der beiden letzteren gab. *Bromamylen* giebt mit freiem Sauerstoff kein Oxydationsproduct. — Im Anschlusse an diese Untersuchungen erwähnen Dieselben eines festen *Chlorbromäthylens* $(CHCl\text{-}CHBr)_n$, welches durch Liegen an der Luft aus dem flüssigen sich bildet und offenbar ein *Polymeres* desselben darstellt.

M. Simpson (3) stellte *Chlorbromderivate* der *Olefine* durch Einleitung von diesen in eine *Chlorbrom*lösung dar, welche in folgender Weise bereitet wurde. 31 g Brom werden in 120 g einer Mischung von gleichen Vol. starker unterchloriger Säure und Wasser gelöst und wird in diese mit Eis abgekühlte Lösung Chlor bis zur Sättigung geleitet. *Aethylen* liefert auf diese Weise behandelt *Chlorbromäthylen* (C_2H_4ClBr) (4) vom Siedepunkte 108 bis 110°. — *Propylen* bildet *Chlorbrompropylen* (C_3H_6ClBr) (5) vom Siedepunkte 118 bis 120°. — *Chlordibromallyl* $(C_3H_5Br_2Cl)$ wird aus Allylbromid bereitet durch Zusammenbringen mit der Chlorobromlösung bei Lufttemperatur während zwei oder drei Tage. Es siedet bei 197 bis 199°. — *Dichlorbromallyl* $(C_3H_5Cl_2Br)$ entsteht aus Allylchlorid (6) bei einer

(1) Ber. 1878, 1802; Bull. soc. chim. [2] **30**, 6; N. Arch. ph. nat. **62**, 40. — (2) JB. f. 1864, 482. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 118. — (4) JB. f. 1872, 305; f. 1876, 304 u. 337. — (5) JB. f. 1870, 419 u. 447. — (6) Im Original steht Allylbromid, offenbar ein Druckfehler (*F.*).

Temperatur von etwas unter 100° und siedet zwischen 180 und 187°.

Nach A. Eltekoff (1) werden allgemein die Halogenverbindungen *ungesättigter Kohlenwasserstoffe* durch Wasser und Bleioxyd zunächst in die *Glycole* und sodann je ihrer Structur nach in Aldehyde oder Ketone übergeführt (2). Diese Angaben stehen im Widerspruch mit den früheren Eltekoff's (3) und Linnemann's (4), nach welchen bei dieser Reaction die Chlorüre sich anders als die Bromüre verhalten sollten. Die hier besprechenen Versuche Eltekoff's wurden an *Propylenchlorür*, *Propylenbromür*, *Isobutylenbromür*, *Trimethyläthylenbromür*, *Pseudobutylenbromür* und *Hexylenbromür* $[(CH_3)_2 . CBr . CBr . (CH_3)_2]$ ausgeführt. Je nach der Dauer der Einwirkung werden daher die Halogenverbindungen durch Wasser und Bleioxyd neben den Glycolen gröfsere oder geringere Mengen der anderen Körper bilden. Durch Erhitzen einer schwachen wässerigen *Propylenglycol*lösung auf 180 bis 190° wurde ein Gemenge von *Aceton* und *Propylaldehyd* erhalten. — Trimethyläthylenbromür giebt bei der Reaction *Isopropylmethylketon* fast ohne Nebenproducte, welches sich daraus erklärt, dafs nach besonderen Versuchen selbst wasserfreies *Amylglycol* (zum Unterschied von dem Verhalten von Aethylen- und Propylenglycol), das offenbar als Zwischenproduct auftritt, durch Erhitzen auf 220° in Wasser und Isopropylmethylketon zerfällt. — Pseudobutylenbromür giebt *Methyläthylketon*, Hexylenbromür *Pinakolin*. — Die in Rede stehende Reaction wird nach Eltekoff bei der Bestimmung der Structur der Olefine zu verwerthen sein. — Diesen Untersuchungen entgegen hat Flawitzky (5) durch Einwirkung von Wasser auf Propylenglycol nur Propylaldehyd erhalten.

J. Denzel (6) erhielt durch Bromiren von *Chloräthyl*

(1) Ber. 1878, 989, 991 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 30, 586. — (2) Vgl. Nevolé, JB. f. 1876, 339 und Flawitzky, JB. f. 1877, 534, sowie Kaschirsky, JB. f. 1877, 522. — (3) JB. f. 1873, 301, wo der Name, wie im bezügl. Original, Jeltekow steht. — (4) JB. f. 1872, 315. — (5) Bull. soc. chim. [2] 30, 585. — (6) Ber. 1878, 1739.

folgende Körper : *α-Chlorbromäthan* CH_3-CHBrCl, eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 84 bis 84,5° bei 750 mm Druck für 15° und dem spec. Gewicht 1,666 bei 16°, die bei — 20° nicht erstarrt. — *α-Chlordibromäthan* CH_3-CBr_2Cl bildete eine zwischen 123 und 124° siedende Flüssigkeit bei 753 mm für 16° und hat das spec. Gewicht 2,134 bei 16°. Bei — 20° erstarrt es nicht. — *β-Chlordibromäthan* CH_2Br-CHBrCl siedet zwischen 162,5 und 163° und erstarrt nicht bei — 20°; spec. Gewicht 2,268 bei 16°. — *α-Chlortribromäthan* CH_2Br-CBr_2Cl hat den Siedepunkt zwischen 200 und 201° (wobei ein wenig Zersetzung eintritt) bei 735 mm für 14° und das spec. Gewicht 2,602 bei 16°; es erstarrt nicht bei — 20°. — *α-Chlortetrabromäthan* HBr_2C-CBr_2Cl stellt einen krystallinischen, zwischen 32 und 33° schmelzenden Körper dar vom Siedepunkt 200 bis 205° unter einem Drucke von 285 mm und dem spec. Gewicht 3,366 bei 16°. — Durch Bromiren von *Aethylidenchlorid* erhält man die folgenden Verbindungen. — *α-Dichlorbromäthan* CH_3-$CBrCl_2$ siedet swichen 98 und 99° bei 758 mm für 16°, hat das spec. Gewicht 1,752 bei 16° und erstarrt bei — 20° nicht. — *α-Dichlordibromäthan* CH_2Br-$CBrCl_2$ ist eine gelb gefärbte, zwischen 176 und 178° destillirende Flüssigkeit, die am Lichte farblos wird, bei — 20° nicht erstarrt und das spec. Gewicht 2,270 bei 16° besitzt. — *α-Dichlortribromäthan* $CHBr_2$-$CBrCl_2$ destillirt zwischen 215 und 220° und erstarrt bei — 20° nicht. — Läſst man auf das oben beschriebene *α*-Chlordibromäthan alkoholisches Kali einwirken so erhält man *α-Chlorbromäthylen* CH_2-CBrCl, welches sich nach dem Destilliren (Siedepunkt zwischen 62 und 63°) sehr rasch in einen amorphen festen Körper verwandelt, der sich auch beim Stehen der Verbindung über Chorcalcium abscheidet. — *β*-Chlordibromäthan geht durch das gleiche Reagens in den nämlichen Körper über. — *α*-Chlortribromäthan geht durch alkoholisches Kali in *α-Chlordibromäthylen* über, welches swischen 141 und 142° siedet, das spec. Gewicht 2,275 bei 16° besitzt und bei — 20° nicht erstarrt. — *α*-Dichlordibromäthan verwandelt sich durch das Kali in *α-Dichlorbromäthylen* CHBr-CCl_2, welches bei 114 bis 116° siedet (740 mm bei 17°), das spec. Gewicht 1,906 bei 16° hat

und bei —20° nicht fest wird. — Aus α-Dichlortribromäthan entsteht *α-Dichlordibromäthylen* CBr_2=CCl_2. — *Bromäthyl* läfst sich durch Brom überführen in die Körper : *α-Dibromäthan* CH_3-$CHBr_2$ (Siedepunkt 109 bis 110° bei 751 mm für 13°) und wahrscheinlich auch *α-Tribromäthan* CH_3-CBr_3 (Siedepunkt 187 bis 188° bei 721 mm für 15°).

E. Demole (1) erhielt durch Einwirkung von gasförmigem Sauerstoff auf *Dibromäthylen* $C_2H_2Br_2$ statt eines Aethylenoxydderivats *Bromacetylbromid* CH_2Br-$COBr$. Man schüttelt zu dem Ende 50 g Aethylenbromür mit trocknem Sauerstoff in einem 100 ccm fassenden Gefäfs und bringt nach der Absorption, welche unter Wärmeentbindung bis zu 55° vor sich geht, von Neuem Sauerstoff hinzu. — Flüssiges *Tribromäthylen* C_2HBr_3 (2) geht auf dieselbe Weise in Dibromacetylbromid über. An diese Versuche anschliefsend hat Derselbe (3) die Bedingungen näher studirt, unter welchen das Dibromäthylen mit Sauerstoff (resp. Luft) bald in das *Polymere*, bald in Bromacetylbromid übergeht und eine Hypothese der Erklärung aufgestellt, wonach das Molekül des Körpers anfangs gespalten wird und nun je nach der Einwirkungstemperatur entweder in das Polymere (bei niederer Temperatur und Gegenwart von Wasser) oder in das Oxydationsproduct übergeführt wird.

N. F. Merrill (4) hat den Siedepunkt des mittelst Brom und amorphem Phosphor dargestellten, sorgfältig entwässerten *Brommethyls* (5) bei 4,5 bis 5,5° gefunden, statt wie sonst angegeben zu 13°. Stark abgekühltes Brommethyl giebt nach dem Eingiefsen in kaltes Wasser ein *Hydrat*, dessen Zusammensetzung = $CH_3Br + 20 H_2O$ derart ermittelt wurde, dafs durch Vermischen in einer gewogenen Glasröhre dasselbe dargestellt, vom Flüssigen durch Absaugen befreit und nach dem

(1) Compt. rend. **86**, 542; N. Arch. ph. nat. **61**, 296; Bull. soc. chim. [2] **29**, 204; Ber. 1878, 315; siehe auch Berthelot, Compt. rend. **86**, 543. — (2) JB. f. 1875, 267. — (3) Ber. 1878, 1307; Bull. soc. chim. [2] **30**, 12; N. Arch. ph. nat. **62**, 40. — (4) J. pr. Chem. [2] **18**, 293. — (5) Pierre, JB. f. 1847 und 1848, 672.

Zurückwägen durch gelindes Erwärmen das Bromethyl ausgetrieben und gemessen wurde.

H. Werner (1) hat im käuflichen *Chloroform* Amylalkohol nachgewiesen.

H. Long (2) hat durch neuere sorgfältige Versuche die interessante Beobachtung von M. Hermann (3), wonach das Verhältnifs von Kohlenoxyd und *Aethylen*, welches bei der Einwirkung von Kali auf Alkohol und *Bromoform* auftritt = 3 : 1 bestätigt gefunden.

H. Lescoer (4) erhielt durch Einwirkung von Chlor auf *Bromäthyl*, *Chlorbromäthylen (Aethylenchlorobromür)* C_2H_4ClBr (5) vom Siedepunkte 84,5°; dasselbe bildet mit Silberoxyd erhitzt *Aldehyd*. Daneben entstehen noch ein *Isomeres* des Körpers C_2H_4ClBr, sowie zwei Körper von der Formel $C_2H_3Cl_2Br$. Der erstere siedet bei 106°, hat das spec. Gewicht 1,79 bei 0°, angenehmen Geruch und Geschmack und geht durch essigs. Silber in eine Flüssigkeit von den Eigenschaften des Essigsäure-Glycoläthers über; durch Kali bildet sich daraus *Monochloräthylen* (6). Der eine Körper $C_2H_3Cl_2Br$ *(Monobromäthylenchlorür)* hat den Siedepunkt 137°, die Dichtigkeit 1,88 bei 0°, der andere jenen bei 151° und diese 1,998 bei 0°. — Hierzu macht Reboul (7) eine Bemerkung.

Nach einer Notiz von Gibson (8) entsteht durch Ueberleiten von *Aethylen* über Trichlorjod bei 0° *Aethylenchlorür* und *Aethylenchlorojodür* sowie ein neues *Chlorjodacetylen* C_2H_2JCl mittelst Hindurchleiten von Aethylen durch Monochlorjod in Aether bei 0°.

H. Brunner und R. Brandenburg (9) theilen mit, dafs bei der erwähnten (10) Reaction von *Chloräthylenchlorür* auf Natrium auch Wasserstoff auftritt, welcher besonders nachgewiesen wurde.

(1) Arch. Pharm. [3] **12**, 481. — (2) Ann. Chem. **194**, 23. — (3) JB f. 1855, 600. — (4) Bull. soc. chim. [2] **29**, 483. — (5) JB. f. 1870, 440. — (6) JB. f. 1858, 288, 290. — (7) Bull. soc. chim. [2] **29**, 497. — (8) Chem. News **38**, 32. — (9) Ber. 1878, 61. — (10) JB. f. 1877, 399.

E. Demole (1) erhielt durch Schütteln von unterbromiger Säure mit Dibromäthylen $C_2H_4Br_2$ (1 g auf 11 ccm einer 5,3 procentigen Lösung von unterbromiger Säure) während einer Stunde bei gewöhnlicher Temperatur neben einer wässerigen Schicht ein Oel, das sich als *Hexabromäthylmethylketon* $CBr_3(CO)CH_2 . CBr_3$ erwies. Die wässerige Flüssigkeit enthielt Bromessigsäure. Um das Keton rein zu gewinnen, erhitzt man das Oel einige Stunden auf dem Wasserbade, prefst die rückständige braune feste Masse zwischen Thonplatten und krystallisirt sie sodann mehrfach aus Alkohol um. Es bildet danach prismatische büschelförmig gruppirte, zwischen 89 und 90° schmelzende Nadeln, die über 100° sich zersetzen und in Wasser nicht, in heifsem Alkohol, Methyl- und Amylalkohol sowie in Aether leicht löslich sind. Spec. Gewicht 2,88 bei 0°. Wird dieses Hexabromäthylmethylketon durch Natriumamalgam derart reducirt, dafs man einen langsamen Salzsäurestrom durch eine heifse alkoholische Lösung desselben, die mit 5 procentigem Natriumamalgam beschickt ist, leitet, so bildet sich daraus *Aethylmethylketon* (2). Dieses läfst sich auf übliche Weise mittelst Schütteln der neutralisirten Flüssigkeit mit saurem schwefligs. Natrium und Zersetzen der erhaltenen auskrystallisirten Verbindung durch Destillation mit wässerigem Natriumcarbonat isoliren. Rauchende Salpetersäure oxydirt das Hexabromäthylmethylketon zu *Malonsäure* neben Kohlensäure, wodurch die oben gegebene Structurformel für dasselbe wahrscheinlich erscheint.

M. Simpson (3) berichtet über *Chlorjod-* und *Bromjodäthyliden*. — Der erstere Körper CH_3-CHClJ kann nach zwei Methoden erhalten werden, einerseits durch Einwirkung einer schwachen Lösung von Chlorjod (Schütteln ohne Anwendung von Wärme) auf Aethylidenjodür (4), andererseits von in Schwe-

(1) Ber. 1878, 1710; N. Arch. ph. nat. 64, 108; Bull. soc. chim. [2] 30, 483. — (2) JB. f. 1871, 583. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 27, 424. — (4) JB. f. 1874, 324.

felkohlenstoff gelöstem Aluminiumjodid (Al_2J_6) auf Aethylidenchlorür (1), welches letztere mit seinem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff verdünnt war. Das Rohproduct wird, beziehungsweise nach dem Filtriren durch Asbest und Entfernen des Schwefelkohlenstoffs durch das Wasserbad, mit Kali gewaschen und fractionirt. Das reine Chlorjodäthyliden siedet zwischen 117 und 119°, hat das spec. Gewicht 2,054 bei 19° und ist eine farblose Flüssigkeit von süfsem Geschmack. — *Bromjodäthyliden* CH_3-CHBrJ gewinnt man in analoger Weise aus Aethylidenjodür mittelst Bromjod (2). Es destillirt zwischen 142 und 144°, erstarrt in einer Kältemischung, ist farblos, hat einen süfsem Geschmack und ist vielleicht identisch mit dem von Pfaundler (3) und Reboul (4) erhaltenen Körper *(Jodwasserstoff-Monobromäthylen)*.

O. Wallach und O. Bischof (5) beobachteten, dafs beim Erhitzen von *β-dichloracryls.* Calcium oder Baryum mit wässerigem Baryt in ziemlicher Verdünnung und einem Strome von Wasserstoff *Monochloracetylen* C_2HCl sich bildete, welches von Brom zu *Monochlortetrabromacetylen* C_2HClBr_4 (einer weifsen, bei 33 bis 34° schmelzenden Masse) aufgenommen wurde. Erhitzt man das Gemisch für sich ohne Gegenwart von Wasserstoff, so explodirt das Chloracetylen zu C_2 und HCl. Dasselbe wird von ammoniakalischem Kupferchlorür unter Bildung einer gelben explosiblen, durch ammoniakalisches Chlorsilber unter Bildung eines weifsen explosiblen Niederschlags zersetzt.

M. Lwow (Lvoff) (6) constatirte, dafs die Polymerisation des *Vinylbromürs* (Siedepunkt 15 bis 16°) (7) am besten durch die meist brechbaren Strahlen des Spectrums vor sich gehe und dieses im flüssigen Zustande sich leichter als im festen polymerisire. Das Condensationsproduct löst sich leicht in Jodmethyl

(1) JB. f. 1870, 610; f. 1871, 892. — (2) JB. f. 1874, 325. — (3) JB. f. 1865, 488. — (4) JB. f. 1870, 489. — (5) Ber. 1878, 751. — (6) Ber. 1878, 1258 und 1849 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 30, 25 (Corresp.). — (7) Bäumann, JB. f. 1872, 305.

sowie anderen Jodüren primärer Alkohole, sodann in Bromoform, Benzaldehyd und Anilin. In concentrirter Salpetersäure ist es unter Bildung einer Bromnitroverbindung löslich, durch rauchende Jodwasserstoffsäure bei 150° wird es reducirt.

E. Hahn (1) hat den Siedepunkt und Schmelzpunkt des *Hexachlorkohlenstoffs* C_2Cl_6 bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Bei einem Druck 765,02 mm für 0° liegt der Siedepunkt bei 185°, bei 776,63 mm bei 185,5°, während der corrigirte Schmelzpunkt höher (?), nämlich aus zwei Beobachtungen zwischen 186,85 bis 187,40° und 187,71 bis 188,75° liegen soll.

Nach H. Grofsheintz (2) läfst sich *Allylbromid* vortheilhaft auf die Weise bereiten, dafs man in ein erhitztes Gemenge von Bromkalium und verdünnte Schwefelsäure beim Beginn der Bromwasserstoffentwicklung tropfenweise Allylalkohol fallen läfst.

Bogomolez (Bogomoleta) (3) macht eine Angabe über die Darstellung von *Trimethylenbromür*. Zu dem Ende soll man *Allylbromid* 3 bis 4 Stunden lang mit bei 0° gesättigter wässeriger Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzen.

O. Hecht (4) studirte das Verhalten einiger *Hexylenderivate* aus Mannit gegen die Oxydation sowie gegen verdünnte Schwefelsäure. — *β-Hexyljodür* (5) wird durch Chromsäuremischung (21 g $K_2Cr_2O_7$, 37,5 g H_2SO_4 zu 300 ccm Flüssigkeit verdünnt auf 10 g Jodür) neben Kohlensäure in ein Gemisch aus Essigsäure und Buttersäure verwandelt. Das abgeschiedene Jod läfst sich hierbei sowohl durch Quecksilber als auch durch Filtration entfernen. Verdünnte Schwefelsäure spaltet von dem Jodür Jodwasserstoff ab, wenn man dasselbe zu 10 g mit 37,5 g zu 300 ccm verdünnter Schwefelsäure 10 Stunden lang am Rück-

(1) Ber. 1878, 1735. — (2) Bull. soc. chim. [2] **30**, 98. — (3) Ber. 1878, 1257 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **30**, 28 (Corresp.). — (4) Ber. 1878, 1420. — (5) JB. f. 1873, 337.

flusskühler kocht. — *Hexylenbromür* (1) geht beim Kochen (10 g) mit 24 g Kaliumdichromat und 43,4 g auf 200 ccm verdünnter Schwefelsäure unter Kohlensäureentbindung gleichfalls in Essigsäure und Buttersäure über; daneben entsteht etwas *Monobromhexylendibromür* $C_6H_{11}Br_3$. Verdünnte Schwefelsäure (43,5 g zu 200 ccm Wasser verdünnt, auf 10 g Bromür) scheidet aus dem Hexylenbromür etwas Bromwasserstoff aus, während sich zu gleicher Zeit *Hexylenglycol* $C_6H_{12}(OH)_2$ bildet. — *Monobromhexylen* (2) liefert bei der Oxydation (10 g Monobromhexylen, 31 g Kaliumdichromat, 57,2 g Schwefelsäure, das Ganze zu 250 ccm verdünnt) während 26 Stunden neben Kohlensäure und unverändertem Kohlenwasserstoff Essigsäure und Buttersäure. Mit verdünnter Schwefelsäure (10 g auf 57,2 g Schwefelsäure zu 250 ccm Wasser verdünnt) verändert es sich nach sechsstündigem Kochen nur unbedeutend unter Bromwasserstoffabspaltung. — Aus diesen Thatsachen schliefst Hecht, dafs bei der *Oxydation* von *Halogenverbindungen* der *Kohlenwasserstoffe* diejenige Kohlenstoffgruppe in COOH übergeführt wird, an welcher ein Halogen gebunden war, unter Abscheidung des letzteren.

Halogenverbindungen der aromatischen Reihe.

H. Beckurts und R. Otto (3) haben durch Einwirkung gleicher Moleküle *Monochlorbenzol* und Schwefelsäuremonochlorhydrin (SO_2OHCl) *Chlorbenzolsulfosäure* (4), daneben *Dichlorsulfobenzid* (5) in geringer und in noch geringerer Menge *Chlorbenzolsulfochlorid* erhalten.

F. Beilstein und A. Kurbatow (6) haben Ihre (7) Untersuchungen über *Tri- und Tetrachlorbenzole* ausführlicher

(1) JB. f. 1874, 358. — (2) JB. f. 1867, 587. — (3) Ber. 1878, 2065. — (4) JB. f. 1867, 681. — (5) JB. f. 1867, 684. — (6) Ann. Chem. 192, 228. — (7) JB. f. 1877, 401.

veröffentlicht. Nachzutragen sind Darstellung und Eigenschaften folgender Verbindungen : Aus p-Dichloranilin $C_6H_3NH_{2[1]}Cl_{[3]}Cl_{[6]}$ entstehen mittelst Nitriren der Acetylverbindung zwei *Dichlornitroacetanilide*, von denen das in Benzol schwerer lösliche (Schmelzpunkt 204 bis 205°) in ein bei 67 bis 68° schmelzendes *Dichlornitranilin* $C_6H_2(NH_2)_{[1]}(NO_2)_{[2]}Cl_{[3]}Cl_{[6]}$ übergeführt werden kann, welches nach bekannter Reaction in ein den beschriebenen isomeres *Trichlornitrobenzol* $C_6H_2Cl_{[1]}Cl_{[3]}Cl_{[6]}(NO_2)_{[2]}$ sich verwandelt. Dieses krystallisirt aus Ligroïn in farblosen, bei 88 bis 89° schmelzenden Nadeln und geht durch Reduction beziehungsweise Ersetzung der Amidogruppe in benachbartes *Tetrachlorbenzol* (1) über. — *Chlornitrophenylendiamin* $C_6H_2Cl_{[1]}NH_{2[3]}NO_{2[4]}NH_{2[5]}$ erhält man aus dem vom symmetrischen Trichlorbenzol abstammenden Trichlornitrobenzol mittelst alkoholischen Ammoniaks bei mehrtägigem Erhitzen auf 200°. Es wird am besten aus Schwefelkohlenstoff oder Ligroïn gereinigt und stellt in diesem Zustande rothe Nadeln vom Schmelzpunkte 192 bis 194° dar, welche sich leicht in Alkohol, weniger in 50 procentiger Essigsäure oder Benzol, sehr schwer in Ligroïn lösen. — Das bei 56° schmelzende, dem benachbarten Trichlorbenzol entsprechende *Trichlornitrobenzol* läfst sich durch Behandeln mit alkoholischem Ammoniak bei 210° in *Dichlornitranilin* vom Schmelzpunkt 162 bis 163° überführen, welches mittelst Salpetrigsäureäther in o-Dichlornitrobenzol (2) übergeht.

Nach H. Beckurts und R. Otto (3) wirken gleiche Moleküle *Monobrombenzol* und Schwefelsäuremonochlorhydrin unter Bildung von *Dibromsulfobenzid* (Schmelzpunkt 172°) (4), *Brombenzolsulfosäure* (5) und deren Chlorid, letzteres in sehr geringer Menge.

C. L. Jackson und A. W. Field (6) haben die Eigen-

(1) JB. f. 1877, 408. — (2) Daselbst, 458 und JB. f. 1876, 374. — (3) Ber. 1878, 2065. — (4) Vgl. Armstrong, JB. f. 1871, 660. — (5) Goslich, JB. f. 1875, 625. — (6) Ber. 1878, 904; Proceedings of the American Academie of arts and sciences, Decemb. 1877.

schaften einiger *p-Chlorbenzylverbindungen* (1) genauer festgestellt. — *p-Monochlorbenzylchlorid* bildet weifse glänzende lange Nadeln von angenehmem aromatischem Geruch und heftiger Wirkung auf die Schleimhaut, vom Schmelzpunkt 29°. Es ist sehr leicht flüchtig und sublimirbar und löst sich leicht in heifsem Alkohol, sowie Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. — *p-Chlorbenzylbromid*, aus Parachlortoluol bereitet, schmilzt bei 48,5° und liefert folgende Derivate mit den bezüglichen Schmelzpunkten (und Siedepunkten ? *F*). *p-Monochlorbenzylalkohol* (2) 70,5°. — *p-Monochloralphatoluylsäure* (3) 103,5 bis 104°. — *p-Monochlorbenzylcyanid* (4) 29,9°. — *p-Monochlorbenzylsulfocyanat* 17°. — *p-Monochlorbenzylamin* (5) flüssig. — *p-Monochlorbenzylcarbonat* 114 bis 115°. — *Mono-p-chlorbenzylchlorid* (6) 239 bis 241°. — *Mono-p-chlorbenzylbromid* 225 bis 230°. — *Di-p-chlorbenzylamin* (7) 29°. — *Di-p-chlorbenzylchlorid* (8) 288°. — *Di-p-chlorbenzylbromid* (9) 280 bis 290°. — *Tri-p-chlorbenzylamin* 78°,5. — *Tri-p-chlorbenzylchlorid* (10) 196°.

C. F. Mabery und C. L. Jackson (11) berichten über *p-Jodbenzylverbindungen*. — *p-Jodbenzylbromid* $C_6H_4J \cdot CH_2Br$ bildet sich aus p-Jodtoluol (12) (Schmelzpunkt 35°) durch Bromdampf in der Wärme (13) und zwar am besten zwischen 115 und 150° und stellt im reinen Zustande weifse flache Nadeln von einem aromatischen, die Schleimhäute angreifenden Geruch dar, welche bei 78,75° schmelzen, in Nadeln sublimiren und in Wasser nicht, hingegen leicht in heifsem Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich sind. — *p-Jodbenzylalkohol* $C_6H_4J \cdot CH_2OH$, aus der vorhergehenden Verbindung bereitet (durch Kochen mit Wasser oder aus dem entsprechenden Acetat mittelst wässerigem Ammoniak), erscheint aus Schwefelkohlen-

(1) JB. f. 1867, 668. — (2) JB. f. 1867, 669. — (3) Radziszewski, JB. f. 1869, 570. — (4) Neuhof, JB. f. 1866, 597. — (5) Berlin, JB. f. 1869, 671. — (6) Daselbst, 670. — (7) Daselbst, 671. — (8) JB. f. 1867, 660. — (9) JB. f. 1869, 671. — (10) JB. f. 1868, 361. — (11) Ber. 1878, 55. — (12) JB. f. 1867, 665. — (13) Vgl. JB. f. 1876, 389.

stoff umkrystallisirt in weifsen seideglänzenden, bei 71,75° schmelzenden Schuppen von unangenehmem Geruch, die in Wasser wenig, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich sind. — Das *p-Jodbenzylcyanid* $C_6H_4J . CH_2CN$, aus dem Bromid dargestellt, zeigt weifse perlmutterglänzende, bei 50,5° schmelzende Platten, die in Wasser nicht, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht löslich sind. — *p-Jodalphatoluylsäure* $C_6H_4J . CH_2 . COOH$ entsteht aus dem Cyanid mittelst rauchender Salzsäure bei 100°. Aus kochendem Wasser gereinigt, stellt es bei 135° schmelzende weifse zugespitzte, in Nadeln sublimirbare Platten dar, welche in heifsem Wasser sowie in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht löslich sind. Durch Chromsäuremischung wird die Substanz zu *p-Jodbenzoësäure* oxydirt. Das *Silbersalz* $C_6H_4J . CH_2 . COOAg$ krystallisirt aus kochendem Wasser, in dem es wenig löslich ist, in glänzenden Platten, das *Baryumsalz* $(C_6H_4J . CH_2 . COO)_2Ba + H_2O$ besteht aus leicht löslichen kleinen weifsen Nadeln, das *Calciumsalz* aus leicht löslichen verzweigten Nadeln; mit Metallsalzlösungen giebt die p-Jodalphatoluylsäure verschieden gefärbte Niederschläge. — *Di-* und *Tri-p-jodbenzylamin* $(C_6H_4J . CH_2)_2NH$ und $(C_6H_4J . CH_2)_3N$ entstehen zu gleicher Zeit beim Kochen von p-Jodbenzylbromid mit alkoholischem Ammoniak. Das in Alkohol schwieriger lösliche Product bildet das Triderivat, welches zur Reinigung zweckmäfsig aus Aether umkrystallisirt wird. Es erscheint in weifsen, bei 114,5° schmelzenden, in Wasser wie in kaltem Alkohol nicht, wenig in heifsem Alkohol, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Nadeln, welche durch Platinchlorid sich in das gelbe nadelförmige *Doppelsalz* $[(C_6H_4J . CH_2)_3NH]_2PtCl_6$ verwandeln, das fast unlöslich sowohl in Wasser als Alkohol ist. *Di-p-jodbenzylamin* zeigt weifse Nadeln von aromatischem Geruch und Schmelzpunkt 76°. Es ist in Wasser nicht, leicht löslich aber in heifsem Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Das entsprechende *Platindoppelsalz* $[(C_6H_4J . CH_2)_2NH_2]_2PtCl_6$ erhält man in hellgelben, in Wasser wie Alkohol fast unlöslichen Krystallen. — *p-Jodbenzylsulfocyanat* $C_6H_4J . CH_2 . SCN$, aus

dem Bromid mittelst Kaliumsulfocyanat bereitet, ist ein erst allmählich erstarrendes Oel. Aus Alkohol sodann gereinigt, stellt es lange glänzende weifse, bei 40° schmelzende Platten von unangenehmem Geruch dar, welche in heifsem Alkohol ziemlich, leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig löslich sind.

Nach Versuchen von H. N. Morse und Ira Remsen (1) bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf p-Aethyltoluol ein einziges *Monobromäthyltoluol*, das durch Chromsäuremischung in die *Bromparatoluylsäure* (2) übergeführt wird. Nach Denselben ist daher die Structur des Bromderivats = $C_6H_3CH_{3[1]}Br_{[2]}C_2H_{5[4]}$ anzunehmen.

Nach E. v. Gerichten (3) ist die bei der Oxydation des *Chlorcymols* aus Thymol entstehende, früher (4) als Chlortoluylsäure beschriebene Säure eine *Monochlorpropylbenzoësäure* $C_6H_3Cl . C_3H_7 . COOH$ *(Monochlorcuminsäure)*. Dieselbe wird durch Natriumamalgam in eine *isomere Cuminsäure* ($C_6H_4 . C_3H_7 . COOH$) (5) übergeführt, die in langen weifsen, bei 103° schmelzenden, in heifsem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln krystallisirt.

E. Fischer (6) hat eine Abhandlung über *Chlorderivate* des *Naphtalins* veröffentlicht.

P. T. Clève (7) beschreibt einige Derivate des *η-Dichlornaphtalins* (8). Durch Salpetersäure bei 150° wird es in ein Gemenge von *Monochlor- und Monochlornitrophtalsäure* übergeführt. *η-Dichlormononitronaphtalin* $C_{10}H_5(NO_2)Cl_2$ entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf in Eisessig gelöstes η-Dichlornaphtalin. Der neue Körper bildet schöne goldgelbe, in kochendem Alkohol wie in Eisessig leicht lösliche, bei 119° schmelzende Nadeln. *η-Dichlornaphtylamin* $C_{10}H_5(NH_2)Cl_2$ bildet sich aus der vorhergehenden Verbindung durch Zinn und

(1) Ber. 1878, 224. — (2) Jannasch und Dieckmann, JB. f. 1874, 647. — (3) Ber. 1878, 364, 1719 und Remsen, Bem. daselbst, 921. — (4) JB. f. 1877, 405. — (5) JB. f. 1877, 378. — (6) Ber. 1878, 735. — (7) Bull. soc. chim. [2] 29, 499. — (8) JB. f. 1877, 414.

Salzsäure. Es zeigt röthliche Nadeln, die sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind, einen unangenehmen Geruch besitzen und gegen 94° schmelzen. Das *Chlorhydrat* $C_{10}H_5(NH_2)Cl_2$, HCl erscheint in weifsen dünnen Krystallen. — *ε-Trichlornaphtalin* $C_{10}H_5Cl_3$ wird durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Mononitro-*η*-Dichlornaphtalin erhalten; es krystallisirt in farblosen, in Alkohol leicht löslichen, bei 65° schmelzenden Nadeln.

G. Zetter (1) beschreibt einige *Halogenderivate* des *Phenanthrens* (2). — I. ***Chlorderivate.*** *Dichlorphenanthrentetrachlorid* $C_{14}H_8Cl_2Cl_4$ entsteht durch etwa 18 bis 24 stündiges Einleiten von Chlor in in Eisessig gelöstes Phenanthren. Dasselbe kann aus Alkohol, Aether oder Essigäther umkrystallisirt werden und bildet dann lange farblose Spiefse, die in den genannten Lösungsmitteln wie in Benzol und Toluol sehr leicht löslich sind, bei 145° schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen unter Bildung des unten zu erwähnenden Tetrachlorphenanthren, welches übrigens auch durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Dichlorphenanthrentetrachlorid entsteht. — *Dichlorphenanthren* $C_{14}H_8Cl_2$ findet sich neben *Monochlorphenanthren* $C_{14}H_9Cl$ in den vom rohen Dichlorphenanthrentetrachlorid gewonnenen Mutterlaugen und fallen beide aus diesen durch Zusatz von Wasser aus. Das Dichlorderivat reinigt man durch Lösen des (weifsen, flockigen) Niederschlags in Eisessig und partielles Fällen mittelst Wasser. In diesem Zustande bildet es eine halbzähe, in Eisessig, Essigäther, Alkohol, Aether, Benzol, Toluol und Ligroïn leicht lösliche weifse Masse, welche sehr leicht bei geringer Temperaturerhöhung schmilzt und bei gröfserer sich danach zersetzt. *Monochlorphenanthren* bildet ein farbloses, in der Wärme leicht zersetzbares Oel. — *Tetrachlorphenanthren* gewinnt man durch Vermischen von trockenem Phenanthren mit Antimonpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erhitzen mit Chlorjod bei 100 bis 110°, abgesehen von der oben erwähnten Bildung.

(1) Ber. 1878, 164. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 369.

Zweckmäfsig läfst man zur Bereitung das berechnete Antimonchlorid auf gepulvertes Phenanthren langsam tropfen. Die durch sehr heftige Reaction entstehende Rohmasse wird zunächst mit Salzsäure ausgekocht, sodann in Eisessig aufgenommen, das Filtrat mit Wasser ausgefällt und das Präcipitat aus Benzol oder Aether umkrystallisirt. Der reine Körper bildet kleine kurze, meist gelbliche Nadeln, welche in den erwähnten Lösungsmitteln sowie Toluol leicht, schwierig in Eisessig und kaum in Alkohol löslich sind; er schmilzt zwischen 171 und 172° unzersetzt und sublimirt bei höherer Temperatur in gelblichen Spiefsen. Von alkoholischem Kali wird es wie die anderen Chlorsubstitutionsproducte nicht zersetzt. — Trichlorphenanthren sowie Tetrachlorphenanthren gelang es nicht darzustellen; dagegen bildete sich *Hexachlorphenanthren* $C_{14}H_4Cl_6$ durch Einwirkung von Antimonpentachlorid in der berechneten Menge auf Phenanthren oder die besprochenen Chlorsubstitutionsproducte im geschlossenen Rohr bei 120 bis 140°. Man reinigt das Rohproduct analog dem Tetrachlorderivat mit Ausnahme dessen, dafs man das mit Wasser gefällte Präcipitat mit wenig Aether auswäscht und danach sublimirt. Die reine Substanz bildet bei 249 bis 250° unzersetzt schmelzende Nadeln, die in Alkohol sowie Aether sehr wenig, in Eisessig etwas leichter löslich sind. — *Octochlorphenanthren* $C_{14}H_2Cl_8$ entsteht analog dem vorhergehenden Derivat bei 180 bis 200° im verschlossenen Rohr und wird auch analog diesem gereinigt. Es löst sich in Alkohol und Aether kaum, in Eisessig nur in der Wärme, in Benzol und Toluol leicht, krystallisirt indefs aus sämmtlichen Mitteln schlecht. Es sublimirt in gelblichen, bei 270 bis 280° schmelzenden Nadeln. — II. ***Bromderivate*** (1). Durch Bromiren (4 Mol. Brom) des in Aether gelösten Phenanthrens erhielt Zetter bei gewöhnlicher Temperatur und der Zeitdauer von 20 bis 24 Stunden wesentliche zwei isomere *Dibromphenanthrene* $C_{14}H_8Br_2$, von denen das eine aus der ätherischen Lösung zunächst auskrystallisirt und nach der Reinigung aus

(1) Vgl. Hayduck, JB. f. 1873, 397.

Alkohol in bei 146 bis 148° schmelzenden farblosen langen Spiefsen erscheint, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. In der ätherischen Mutterlauge findet sich neben diesem Körper das *Isomere* in schweren Tafeln, von denen sich jener (Nadeln) leicht abschlämmen läfst. Die Tafeln schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Benzol, in welchen sie wie in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind, bei 158°. Beide Isomere werden durch alkoholisches Kali nicht angegriffen. — *Tribromphenanthren* (1) bildet sich auch durch directes Bromiren von Phenanthren bei 130 bis 140°. — *Tetrabromphenanthren* $C_{14}H_6Br_4$ stellt man durch Erhitzen von Phenanthren mit Brom auf 200 bis 210° dar während 12 Stunden. Das Rohproduct wird mit Natronlauge ausgekocht, der Rückstand in Benzol gelöst, die Lösung mit Alkohol versetzt, die ausfallenden Flocken aus Eisessig umkrystallisirt und endlich sublimirt. Der so dargestellte reine Körper bildet bei 183 bis 185° schmelzende, schwach gelblich gefärbte Nadeln, die in Alkohol und Aether fast nicht, in heifsem Eisessig dagegen, in Benzol und Toluol ziemlich leicht löslich sind. — *Hexabromphenanthren* $C_{14}H_4Br_6$ läfst sich bei Gegenwart von Jod durch Brom bei 280 erhalten und analog der vorhergehenden Verbindung reinigen. Es bildet weifse feine, bei 245° schmelzende, in Alkohol und Aether fast nicht, in Eisessig, Benzol sowie Toluol ziemlich lösliche Nadeln. — *Heptabromphenanthren* $C_{14}H_3Br_7$ entsteht nach 50 bis 60stündigem Erhitzen mittelst stark jodhaltigen Broms bei 360°; den vorhergehenden Producten analog wird es gereinigt. Es bildet kleine gelbliche, über 270° schmelzende Nadeln.

R. Anschütz (2) theilt Untersuchungen über *Halogenderivate des Phenanthrens* mit. — *Monobromphenanthren* (3), welches man bei einer Temperatur über 360° destilliren kann, geht durch Oxydation mittelst Chromsäure in Eisessig in Phenanthrenchinon (4) über, wodurch dem Bromür die Formel $(C_6H_4)_2\!<\!\begin{matrix}CH\\ \Vert\\ CBr\end{matrix}$

(1) Vgl. Haydack, JB. f. 1873, 397. — (2) Ber. 1878, 1217. — (3) JB. f. 1873, 397. — (4) JB. f. 1873, 511.

zukommt. Erwärmt man dieses nach dem Lösen in Eisessig mit Salpetersäure, so bilden sich zwei Nitroproducte, von denen das eine durch Behandeln des mit Wasser ausgefällten Rohproducts mit Schwefelkohlenstoff oder Aether in Lösung geht. Dasselbe stellt ein *Monobromnitrophenanthren* $C_6H_4 . C_6H_3(NO_2)$. CH . CBr vor; es krystallisirt entweder in feinen durchsichtigen Prismen oder in compacten Krystallen, die in langen Spiefsen sublimiren und bei 195 bis 196° schmelzen. — Nach Demselben wird eine alkoholische Lösung von *Phenanthrendibromür* (1) durch Cyankalium zu Phenanthren reducirt, eine solche von *Stilbenbromür* zu Stilben.

Th. Diehl (2) beschreibt einige *Halogenderivate* des *Anthracens*. — I. *Chlorderivate*. *Dichloranthracentetrachlorid* $C_{14}H_8Cl_2Cl_4$ bildet sich durch Behandeln des Anthracens mit Chlor zunächst bei gewöhnlicher, später im Oelbade bei allmählich bis 230° gesteigerter Temperatur. Die Reinigung des Rohproductes gelingt nach vorhergehendem Entfärben in Benzol- oder Toluollösung durch Thierkohle mittelst mehrmaligen Lösens in Eisessig und Fällen der Auflösung durch Wasser. Der reine Körper ist gelblich, schmilzt bei 141 bis 145° unter Zersetzung; durch alkoholisches Kali geht er in *Tetrachloranthracen* (3) über. — *Hexachloranthracen* $C_{14}H_4Cl_6$ entsteht aus dem Dichloranthracentetrachlorid mittelst Perchlorantimon unter lebhafter Wärmeentbindung. Man erhitzt, um die Reaction zu Ende zu führen, endlich noch im Oelbade bis zur beginnenden Sublimation. Die Reindarstellung geschieht mittelst Auskochens des Kolbeninhalts durch Salzsäure und Sublimation der rückständigen Masse. Das reine Hexachloranthracen erscheint in gelben Nadeln und schmilzt zwischen 320 bis 330°; es wird durch alkoholisches Kali nicht angegriffen indefs durch Chromsäuremischung in Tetrachloranthrachinon (4) übergeführt. In Alkohol, Aether, Eisessig, und kaltem Benzol ist es nicht, in heifsem Benzol, Toluol und Chloroform ziemlich, in Nitro-

(1) JB. f. 1878, 397. — (2) Ber. 1878, 173. — (3) Gräbe und Liebermann, JB. f. 1869, 498. — (4) Dieser JB.: Chinone.

benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Derselbe Körper entsteht auch, sowohl aus Anthracen als Dichloranthracentetrachlorid, durch Einwirkung mittelst Chlorjods im geschlossenen Rohr bei 250°, sowie aus Anthracen unter Druck, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später bei 200°. Im ersteren Falle stellt man es rein dar durch Ausfällen der heifsen Benzollösung mit Bleiessig und Einleiten von Schwefelwasserstoff in das Gemisch. Die sodann abfiltrirte Lösung scheidet beim Verdunsten das Hexachloranthracen ab. — *Heptachloranthracen* $C_{14}H_3Cl_7$ läfst sich aus Anthracen oder Dichloranthracentetrachlorid mit Antimonpentachlorid im verschlossenen Gefäfs beim Erhitzen auf 260° erhalten. Man behandelt die Rohmasse mit heifsem Toluol oder Chloroform und fällt die gewonnene Lösung, unter mehrmaliger Wiederholung der Operation durch Alkohol. Die Verbindung ist sublimirbar, bildet hellgelbe Nadeln, schmilzt über 350° und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht, löslich dagegen in heifsem Toluol und Chloroform sowie in Nitrobenzol und Ligroïn. Schwefelsäure löst es scheinbar ohne Zersetzung, rauchende Salpetersäure wirkt nur schwierig darauf ein. — *Octochloranthracen* $C_{14}H_2Cl_8$ entsteht durch Erhitzen von Anthracen oder der beschriebenen Chlorderivate mit Antimonpentachlorid während längerer Zeit auf 275 bis 280°, neben Perchlormethan und Perchlorbenzol. Von diesen wird die Reactionsmasse durch Destillation mit verdünnter Salzsäure (Perchlormethan) und Ausziehen des Rückstandes mit heifsem Benzol (Perchlorbenzol) befreit und aus dem letzten Rückstand der neue Körper mittelst mehrmaliger Sublimation rein gewonnen. Derselbe schmilzt noch nicht bei 350° und ist in den meisten Lösungsmitteln nicht, etwas löslich in Nitrobenzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff. — II. *Bromderivate*. *Hexabromanthracen* (1) $C_{14}H_4Br_6$ gewinnt man dadurch, dafs man Dibromanthracen mit etwas Jod im Oelbade auf 120° erhitzt und so lange als noch Bromwasserstoff entweicht Brom hinzutropfen läfst. Die Masse

(1) Vgl. JB. f. 1877, 420.

wird sodann zur Entfernung des überschüssigen Broms und Jods mit Alkalilauge gekocht und darauf wiederholt aus Chloroform und (?) Toluol umkrystallisirt. Die reine Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht, ziemlich löslich in heißem Benzol, in Toluol und Chloroform; sie schmilzt zwischen 310 und 320° und sublimirt in hellgelben Flocken. Alkoholisches Kali wie rauchende Salpetersäure greift sie nicht an, Schwefelsäure löst sie unverändert, durch Chromsäuremischung wird sie in *Tetrabromanthrachinon* (1) übergeführt. — *Heptabromanthracen* $C_{14}H_3Br_7$ bildet sich durch Erhitzen entprechender Mengen Dibromanthracen und Brom unter Zufügung von Jod auf 200°. Das rohe Product kocht man mit Kali aus und sublimirt den Rückstand; krystallisirt das gelbe Sublimat aus Chloroform und sublimirt die so gebildeten Nadeln noch einmal. Dieselben sind in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol nicht, in Toluol wenig, besser löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sie schmelzen noch nicht bei 350°, sublimiren leicht und werden von den gebräuchlichen Agentien nur schwierig angegriffen. — Erhitzt man das Heptabromanthracen mit Bromjod während acht Tage auf über 360°, so erhält man *Octobromanthracen* $C_{14}H_2Br_8$, das nach successivem Ausziehen mit Kali und Chloroform durch Nitrobenzol, Anilin oder Ligroïn in Lösung zu bringen ist, aus welcher es als Pulver ausfällt. Dasselbe giebt durch Sublimation dunkelfarbige Nadeln.

Nitroverbindungen der Fettreihe.

V. Meyer und J. Züblin (2) machten Mittheilungen über *Nitrosoverbindungen* der *Fettreihe*. Löst man *Acetessigäther* in (1 Mol.) stark verdünnter Kalilauge und fügt (1 Mol.) Kaliumnitrit hinzu, so bildet sich ein Körper, der, obschon er saure

(1) Dieser JB. : Chinone. — (2) Ber. 1878, 320, 692.

Eigenschaften besitzt, füglich als *Nitrosoacetessigäther* CH_3-CO-CH(NO)-$COOC_2H_5$ zu betrachten ist. Seine Reindarstellung geschieht der Art, dafs man die mit Kaliumnitrit versetzte Masse zunächst unter Vermeidung von Temperaturerhöhung ansäuert, wieder alkalisch mit Kali macht, aus diesem Gemisch durch Aether den unangegriffenen Acetessigäther ausschüttelt, den Rückstand wieder ansäuert, zum zweiten Male mit Aether auszieht und die ätherische Lösung vorsichtig durch Abdestilliren vom letzteren befreit. Es hinterbleibt zunächst ein Oel, welches nur sehr langsam erstarrt und daher zweckmäfsig in folgenden Operationen mit einigen Krystallen der festen Verbindung heftig verrührt wird. Nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform bildet diese harte glasglänzende Säulen vom Schmelzpunkt 52 bis 54°, die bei der Destillation sich zersetzen und in Alkalien mit gelber Farbe löslich sind. — Behandelt man in der beschriebenen durchaus analogen Weise *Methylacetessigäther* (in viel überschüssigem wässerigem Kali sowie in der Verdünnung von 5 g Aether auf 500 ccm Flüssigkeit) mit Kaliumnitrit, so erhält man *Nitrosomethylaceton* CH_3-CO-CH(NO)-CH_3. Dasselbe ist durch Umkrystallisiren aus Aether, Alkohol oder Chloroform, in welchen Medien es sich leicht löst, rein zu erhalten und erscheint sodann in weifsen Prismen. Aus Wasser krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättern; es schmilzt bei 74°, siedet bei 185 bis 186° und besitzt eine (im Dampfe von Aethylbenzoat ausgeführte) der Formel $C_4H_7NO_2$ entsprechende Dampfdichte. Dieser Körper hat wie der Nitrosoacetessigäther saure Eigenschaften; in Alkalien löst er sich mit gelber Farbe. — Sein Homologes, das *Nitrosoäthylaceton* CH_3-CO-CH(NO)-C_2H_5, entsteht und wird gereinigt der vorhergehenden Verbindung analog. Es zeigt weifse, am besten aus kaltem Wasser anschiefsende Krystalle, die in diesem schwierig, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich sind, bei 53 bis 55° schmelzen und unter geringer Zersetzung zwischen 183 und 187° (corr.) destillirbar sind. Sie geben, wie die anderen hier besprochenen Nitrosoverbindungen, mit Alkalien ein gelbe, mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure rothe Lösungen. — Verfährt man bei der

Einwirkung von Kaliumnitrit auf Methylacetessigäther derart, daſs man in alkoholischer Lösung und mit etwas anderen Gewichtsverhältnissen arbeitet, beziehungsweise die Reactionsmasse einige Tage sich selbst überläſst, so erhält man einerseits *α-Nitrosopropionsäureäther*, andererseits *Nitrosopropionsäure*. Zur Darstellung des α-Nitrosopropionsäureäthers werden 2 Thl. Kaliumhydroxyd in 3 Thl. Wasser gelöst, sodann mit viel Alkohol bis zur klaren Mischung versetzt, 5 Thl. Methylacetessigäther hinzugefügt, mit Wasser stark verdünnt, 5,5 Thl. 55 procentiges Kaliumnitrit in wässeriger Lösung eingetragen, mit Schwefelsäure angesäuert und endlich wieder mit Kali versetzt. Nach dem Ausschütteln des unangegriffenen Methylacetessigäthers und erneuertem Ansäuren schüttelt man abermals mit Aether aus, entfernt diesen von den Lösungen durch Destillation und läſst die rückständige Masse über Schwefelsäure stehen. So erhält man lange, durchsichtige Prismen, die durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether zu reinigen sind. Der α-Nitrosopropionsäureäther bildet atlasglänzende lange Prismen oder Nadeln, die bei 94° schmelzen und unter geringer Zersetzung bei 233° sieden. Seine Alkalilösungen sind farblos; mit Phenol und Schwefelsäure giebt er keine Farbenreaction; in Alkohol, Aether und warmem Wasser ist er leicht löslich. Kocht man diesen Aether mit verdünntem wässerigem Kali, so geht er in *α-Nitrosopropionsäure* CH_3-CH(NO)-COOH über, welche übrigens nach obigem auch dann erhalten wird, wenn man die mit Alkali übersättigte Lösung des α-Nitrosopropionsäureäthers 2 bis 3 Tage stehen läſst. Von den Verunreinigungen wird die rohe, mit Aether aus der angesäuerten Lösung ausgezogene Säure durch Umkrystallisiren aus diesem in der Siedehitze befreit. Sie bildet kleine körnige weiſse Krystalle, welche weder schmelzbar noch flüchtig sind, sich aber bei 177° unter Gasentbindung zersetzen. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt sie wie der Aether keine Farbenreaction und löst sich gleichfalls in Alkalien farblos auf; kohlensaure Salze werden von ihr zersetzt; in Aether ist sie schwer, in Alkohol und Wasser leicht löslich. — *α-Nitrosopropions. Silber* CH_3-CH(NO)CO_2Ag, aus dem Ammoniaksalz

durch Fällung bereitet, ist ein weifses, gegen Licht wenig empfindliches Pulver. — *Nitrosoaceton* CH_3-CO-CH_2(NO) bildet sich aus dem Nitrosoacetessigäther auf folgende Weise. Dieser wird in Antheilen von 15 g zu einer Lösung von (1 Mol.), nach dem für die Bereitung des α-Nitrosopropionsäureäthers eingehaltenem Verfahren dargestelltem, alkoholischem Kali hinzugefügt. Man verdünnt mit Wasser, fügt Kaliumnitrit (1 Mol.) in Lösung hinzu, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, übersättigt mit Kali, schüttelt den überschüssigen Acetessigäther mit Aether aus und überläfst die wässerige Lösung 3 bis 4 Tage sich selbst. Nachdem man darauf wieder angesäuert, sieht man abermals mit Aether aus, destillirt diesen sodann ab und läfst das rückständige Oel über Schwefelsäure erstarren. Dieses geschieht am besten zunächst mit Hülfe einiger Tropfen, welche nach dem Erstarren auch die übrige Masse zur Krystallisation bringen. Das reine (aus Wasser?) umkrystallisirte Nitrosoaceton erscheint in silberglänzenden Blättchen oder Prismen, die in Aether und Wasser leicht löslich, mit den Dämpfen des letzteren leicht flüchtig sind und bei 65° schmelzen. In Alkalien ist es sowie in Phenol und Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich; beim Siedepunkte zersetzt es sich.

F. Lauterbach (1) giebt eine neue Bildungsweise des *Nitroäthans* (2) an, welche wahrscheinlich auch auf die übrigen *Nitroverbindungen* der *Fettreihe* (3) angewendet werden kann. Aethylschwefels. Kalium und salpetrigs. Natrium zersetzen sich nämlich bei der trockenen Destillation unter Entstehung von reichlichen Mengen Aethylnitrit zu einem wässerigen und einem öligen Destillat, aus welchem letzteren das Nitroäthan durch Fractionirung gewonnen werden kann.

L. Haitinger (4) gelang es, durch Einwirkung von Salpetersäure auf *Trimethylcarbinol* (5) ein *Nitrobutylen* zu erhalten. Dasselbe wird zweckmäfsig auf die Weise dargestellt, dafs man

(1) Ber. 1878, 1225. — (2) JB. f. 1872, 288. — (3) JB. f. 1874, 307; f. 1875, 250; f. 1876, 345. — (4) Ann. Chem. **193**, 366; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **77**, 428. — (5) JB. f. 1877, 869.

auf etwa 10 g Trimethylcarbinol eine gleiche Menge Salpetersäure von 1,52 spec. Gewicht, welche schwach gelbroth gefärbt ist, tropfen läfst und zwar mit der Vorsicht, dafs fortwährend eine mäfsige Temperatur eventuell durch Abkühlen des Gefäfses erhalten bleibt. Nach dem Schütteln des Rohproducts mit Wasser und Trocknen mittelst Calciumnitrats wird es unter 40 mm Druck rectificirt. Der reine Körper siedet unter gewöhnlichem Druck bei 154 bis 158°, hat die Formel $C_4H_7NO_2$ und ist im Uebrigen ein in Wasser untersinkendes gelbliches stechend riechendes und schmeckendes Oel. Er läfst sich statt durch Fractionirung unter vermindertem Druck auch durch Destillation mit Wasserdampf reinigen. Mittelst reducirender Körper läfst sich aus dem Nitrobutylen fast nur Ammoniak neben Spuren eines Amins erhalten; durch Wasser bei 100° im geschlossenen Rohr entsteht daraus ein Gemenge von Aceton und *Nitromethan*, welches letztere noch besonders durch Ueberführung in Methylamin mittelst Eisen und Essigsäure erwiesen wurde; mit Natron bildet sich *Natriumnitrobutylen*, ein gelbliches, in Wasser leicht, in Alkohol schwierig lösliches Pulver, das beim Erhitzen verpufft. Brom addirt sich mit dem Nitroderivat zu *Nitrobutylendibromid* $C_4H_7NO_2Br_2$ *(Dibromnitrobutan)* (1), ein frisch bereitet grünliches, allmählich gelblich werdendes Oel. Salzsäure wirkt unter Bildung von Ammoniak, Hydroxylamin und Kohlensäure neben wahrscheinlich Ameisensäure, Oxybuttersäure und Aceton ein. — Dasselbe hier beschriebene Nitrobutylen entsteht auch durch Absorption von Butylen mittelst concentrirter Salpetersäure.

Nitroverbindungen der aromatischen Reihe.

F. Beilstein und A. Kurbatow (2) untersuchten einige Chlornitroderivate in ihrem Verhalten gegen Schwefelalkalien. —

(1) JB. f. 1874, 350. — (2) Ber. 1878, 514 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 29, 378 (Corresp.); Ber. 1878, 2056.

(β-)Monochlor-o-dinitrobenzol vom Schmelzpunkt 38° (1) giebt mit Kaliumsulfhydrat *Monochlornitrobenzolsulfhydrat* $C_6H_3Cl(NO_2)HS$, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 171°, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol; behandelt man dasselbe mit Schwefelammonium, so entsteht eine Verbindung von der Formel $C_{12}H_{10}Cl_2N_2S_3$, welche bei 147° schmilzt und die mit Salpetersäure einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_3N_2ClS$ (Schmelzpunkt 103,5°) bildet. — Das isomere *(α-)Monochlordinitrobenzol* (2) vom Schmelzpunkt 50° verwandelt sich durch alkoholisches Schwefelammonium oder besser Kaliumsulfhydrat in *m-Dinitrophenylsulfid* $[C_6H_3(NO_2)_2]S$, eine aus Eisessig in gelben, bei 193° schmelzenden Nadeln krystallisirende Substanz, die in diesem schwer, in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff fast nicht löslich ist. Durch Behandlung mit $1^1/_2$ Thl. Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht im Rohr bei 120° geht sie zum Theil in das *Sulfon* $[C_6H_3(NO_2)_2]_2SO_2$ über, welches gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt 240 bis 241° bildet, die in Alkohol und Schwefelkohlenstoff fast nicht, sehr schwer in Eisessig löslich sind. — *p-Dichlornitrobenzol* $C_6H_3Cl_{[1]}NO_{2[2]}Cl_{[4]}$ (Schmelzpunkt 54,5°) (3) wird durch alkoholisches Schwefelkalium in *Monochlornitrophenylsulfid* $[C_6H_3Cl(NO_2)]_2S$ übergeführt, ein aus Eisessig in dunkelgelben, zwischen 149 und 150° schmelzenden Nadeln krystallisirender Körper. Derselbe ist in Alkohol fast nicht, in Essigsäure schwer löslich. Verwendet man alkoholisches Kaliumsulfhydrat, so entsteht aus dem p-Dichlornitrobenzol *Monochlornitrophenylsulfhydrat* $C_6H_3Cl(NO_2)SH$; gelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 212 bis 213°, die sich in Eisessig schwer, sehr schwer in Alkohol lösen. Diese geben durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung eine Verbindung der Formel $C_{12}H_8Cl_2N_2S_3[(C_6H_3ClSHN)_2{=}N_2{=}S?]$, welche mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und aus 90 procentiger Essigsäure um-

(1) JB. f. 1876, 376; f. 1868, 346. — (2) JB. f. 1868, 345. — (3) JB. f. 1868, 347 und JB. f. 1877, 424.

krystallisirt gelbe, bei 147° schmelzende Nadeln darstellt, die in Essigsäure ziemlich leicht, wenig in Alkohol und nicht in Schwefelkohlenstoff sich lösen. Erwärmt man sie mit Salpetersäure von 1,34 spec. Gewicht, so entstehen unter stürmischer Reaction mit Wasserdämpfen flüchtige Krystalle, welche aus wässerigem Alkohol, in welchem sie sich leicht wie auch in Schwefelkohlenstoff und Essigsäure lösen, in Nadeln vom Schmelzpunkt 103,5° anschiefsen und die Formel $C_6H_3ClN_2S(=C_6H_3Cl\text{-}SN{=}N)$. — *m-Dichlornitrobenzol* $C_6H_3Cl_{[1]}NO_{2[3]}Cl_{[5]}$ (1) scheidet mittelst alkoholischen Kaliumsulfhydrats *Tetrachlorazoxybenzid* $(C_6H_3Cl_2)_2N_2O$ aus, das bei 171 bis 172° schmilzt.

C. Willgerodt (2) veröffentlicht weitere (3) Untersuchungen über *α-Monochlordinitrobenzol* (4). — Durch Kochen von α-Monochlordinitrobenzol und *Sulfocarbanilid* am Rückflufskühler in alkoholischer Lösung scheiden sich gelbe, nicht näher charakterisirte Nadeln aus, während in der Mutterlauge *α-Dinitrophenylanilin* verbleibt. Letzteres wird in gröfserer Menge ohne Beimengung der gelben Nadeln gewonnen, wenn man gleiche Theile der Ingredienzien mit Alkohol von 0,8168 sp. G. auf 130 bis 150° im Rohr erhitzt. — *Dibromdiphenylharnstoff* (5) (1 g) wirkt auf α-Monochlordinitrobenzol (0,6 g) bei 160 bis 170° (6 Stunden lang) unter Entstehung von *α-Dinitrophenylbromanilin* ein, neben Kohlensäure und Bromanilinchlorhydrat. Der neue Körper $(NH(C_6H_4Br)[C_6H_3(NO_2)_2])$ scheidet sich in breiten blafsroth gefärbten, zwischen 152 und 153° schmelzenden Nadeln aus, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich sind. Am besten krystallisirt er aus Eisessig. — Mit *Naphtalin* giebt α-Monochlordinitrobenzol ein Additionsproduct der Formel $C_{10}H_8$, $C_6H_3(NO_2)_2Cl$, welches man durch Zusammengiefsen concentrirter alkoholischer Lösungen der Componenten erhält. Es schmilzt bei 78°; in Aether, Alkohol und

(1) JB. f. 1875, 367; siehe auch Ber. 1878, 988 (Corresp.) und Bull. soc. chim. [2] **29**, 585. — (2) Ber. 1878, 601. — (3) JB. f. 1876, 692. — (4) JB. f. 1868, 346; siehe auch den vorhergehenden Artikel. — (5) JB. f. 1869, 667 und f. 1875, 718.

Eisessig ist es leicht, in Wasser nicht löslich und wird es durch Basen in seine Bestandtheile zersetzt. Ein analoges Product wird mittelst *Phenanthren* erhalten, während Anthracen nicht zu wirken scheint. Das *Phenanthren-α-Monochlordinitrobenzol* zeigt lange orangenfarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 44°. — *Azoverbindungen* scheinen gegen α-Monochlordinitrobenzol nicht zu reagiren.

A. Laubenheimer (1) berichtet Weiteres über *Orthodinitrobenzolderivate* (2). — o-Dinitrobenzol bildet mit alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit, durch Erhitzen auf 100 bis 110° in Verlauf von ein paar Stunden neben Ammoniumnitrit *o-Nitroanilin* (3) (Schmelzpunkt 71,5°). — *Monochlordinitrobenzol* (4) scheidet nach dem Schütteln mit alkoholischem Aethylamin Nadeln von *Monochlornitrophenyläthylamin* $C_6H_3Cl(NO_2)$-NH-C_2H_5 aus, die aus Alkohol umkrystallisirt glänzend goldgelb erscheinen, bei 83 bis 84° schmelzen und in Wasser nicht, hingegen in heißem Alkohol sowie in Aether löslich sind. Auch in kalter concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich unverändert auf. — *p-Toluidin* reagirt analog mit Monochlordinitrobenzol unter Bildung von *Monochlornitrophenyl-p-tolylamin* $C_6H_3Cl(NO_2)$-NH-C_7H_7 (rothe Nadeln) neben *Diazoamidotoluol* C_7H_7-N=N-NH(C_7H_7) (gelbe Nadeln). Letzteres wird zur Gewinnung des Monochlornitrophenyl-p-tolylamins durch Erwärmen mit Eisessig zersetzt und dieses daraus umkrystallisirt. Es bildet kleine rothe, bei 124° schmelzende, in heißem Alkohol sowie Eisessig leicht lösliche Nadeln. — *Monochlornitrophenyl-m-phenylendiamin* erhält man durch sehr vorsichtiges Erwärmen von gleichen Theilen m-Phenylendiamin und Monochlordinitrobenzol mit etwas Alkohol bis zur Lösung, Hinstellen des Rohproducts während zweier Tage und Ausziehen der fest gewordenen Masse durch Salzsäure. Aus dem salzs. Salz der Base gewinnt

(1) Ber. 1878, 1155. — (2) JB. f. 1876, 382 und dieser JB. S. 329. — (3) JB. f. 1874, 381; die daselbst erwähnte Beobachtung von Rinne und Zincke über das Auftreten eines schwefelhaltigen Körpers konnte Laubenheimer bestätigen. — (4) JB. f. 1876, 376.

man diese durch einfaches Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol unter Abspaltung der Säure. Die Base krystallisirt in carminrothen seideglänzenden kleinen, bei 150 bis 151° schmelzenden Nadeln, die in heifsem Alhohol sowie in Aether leicht, in kaltem Wasser fast unlöslich sind. — *Harnstoff* giebt kein einfaches Derivat, sondern (beim Erhitzen während mehrerer Stunden auf 165°) *Monochlornitroanilin* (1) vom Schmelzpunkt 123 bis 124°; dieses wird auch mittelst Acetamid gebildet. — Aus Halogen- und Nitroderivaten des Anilins (*m-Chloranilin* und *m-Nitroanilin*) konnten keine den beschriebenen Körpern entsprechende Derivate erhalten werden. — *Monobromdinitrobenzol* wird durch Kochen mit Natronlauge in ein Gemenge von zwei isomeren *Monobromnitrophenolen* übergeführt, von denen als Nebenproduct das von Brunck (2) beschriebene (88° Schmelzpunkt), als Hauptproduct das Derivat $C_6H_3(OH)_{[1]}NO_{2[2]}Br_{[5]}$ entsteht. Die Isomeren werden nach der Destillation mit Wasserdampf, worin sie beide flüchtig sind, durch fractionirte Krystallisation aus Ligroïn getrennt. Dabei scheiden sich zunächst Blättchen des bei 88° schmelzenden Körpers und darauf Prismen des neuen aus, welche durch Auslesen und Umkrystallisiren rein zu erhalten sind. Diese haben den Schmelzpunkt 44° und lösen sich leicht in Alkohol, Aether oder Ligroïn. Das *Natriumsalz* $C_6H_3BrNO_2(ONa)$ bildet scharlachrothe, in Wasser leicht lösliche, das *Baryumsalz* $[C_6H_3Br(NO_2)O]_2Ba + H_2O$ dunkelrothe, in Wasser schwer lösliche, das *Calciumsalz* $[C_6H_3Br(NO_2)O]_2Ca + H_2O$ (oder $2H_2O$?) orangegelbe, in Wasser schwer lösliche Nädelchen; das *Silbersalz* $C_6H_3Br(NO_2)OAg$ einen dunkelrothen, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag.

P. Hepp (3) berichtet Weiteres (4) über *Trinitrobenzol*. Durch Auskrystallisiren aus *Benzol* erhält man daraus grofse prismatische Krystalle von einer Verbindung aus beiden Kör-

(1) JB. f. 1875, 666. — (2) JB. f. 1867, 618; Laubenheimer bezeichnet dieses Phenol als $C_6H_3(OH)_{[1]}NO_{2[2]}Br_{[4]}$. — (3) Bull. soc. chim. [2] 30, 4. — (4) JB. f. 1876, 375.

pern nach der Formel $C_6H_3(NO_2)_3$, C_6H_6. Auch mit *Naphtalin* in alkoholischer Lösung verbindet sich das Trinitrobenzol zu der allerdings sehr unbeständigen, aus Alkohol nicht unzersetzt umzukrystallisirenden Verbindung $C_6H_3(NO_2)_3$, $C_{10}H_8$, welche bei 152 bis 153° schmilzt. — Die Verbindung mit Anilin $C_6H_3(NO_2)_3$, $C_6H_5NH_2$, welche analog der vorhergehenden entsteht, erscheint in rothen, zwischen 123 und 124° schmelzenden Nadeln, welche in kaltem Alkohol fast ganz unlöslich sowie unbeständig sind. — Das homologe *Dimethylanilin*-Additionsproduct bildet dunkelviolette lange, bei 106 bis 108° schmelzende Nadeln. Das gewöhnliche *Trinitrotoluol* (Schmelzpunkt 82°) (1) giebt mit den erwähnten Körpern analoge Additionsproducte. — Nitrirt man *p-Dinitrobenzol* (2) (171° Schmelzpunkt) und behandelt das Product *(isomeres Trinitrobenzol ?)* mit Anilin und Alkohol, so erhält man einen bei 153° schmelzenden Körper von der wahrscheinlichen Formel $C_6H_3(NO_2)_2NHC_6H_5$ neben Diazoamidobenzol.

E. v. Gerichten (3) erhielt durch Eintragen von Chlorcymol (Siedepunkt 214°) (4) in ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure *Monochlordinitrocymol* $C_{10}H_{11}(NO_2)_2Cl$ in weifslichen monoklinen Prismen, die sich an der Luft braun färben und in heifsem Alkohol leicht löslich sind. Sie schmelzen zwischen 108 und 109° (5). — In analoger Weise entsteht aus Bromcymol (Siedepunkt 228 bis 229°) *Monobromdinitrocymol* vom Schmelzpunkt 97 bis 98°, das ebenfalls wie das Chlorderivat in gelblichweifsen Prismen aus Alkohol krystallisirt. — Das von Fittica (6) beschriebene feste *Nitrocymol* ist nach Gerichten wahrscheinlich ein nicht der Cymolreihe zugehöriger Körper.

(1) JB. f. 1868, 588; f. 1875, 877. — (2) JB. f. 1874, 881. — (3) Ber. 1878, 1091. — (4) JB. f. 1878, 482. — (5) Vgl. Ladenburg und Engelbrecht, JB. f. 1877, 577. — (6) JB. f. 1878, 368.

Amine der Fettreihe.

Die Mittheilung von E. Schmidt (1) über die Identität von *Mercurialin* mit *Methylamin* ist auch in ein anderes Journal (2) übergegangen. Nachzutragen ist Folgendes : *Mercurialinplatinchlorid (Methylaminplatinchlorid)* krystallisirt nach den Messungen von Lüdecke im hexagonalen System; dünnen sechsseitigen Täfelchen, welche von den Rhomboëdern — 2 R und R begrenzt sind. 100 Thl. Wasser von 15° lösen davon 2,1 bis 2,3 Thl. Das *Golddoppelsalz* $CH_3NH_2HCl, AuCl_3 + H_2O$ krystallisirt in langen nadelförmigen, in Wasser leicht löslichen Krystallen. *Dimethyloxamid (Mercurialinoxamid)* $\begin{matrix} CONH.CH_3 \\ | \\ CONH.CH_3 \end{matrix}$ bildet bei 210° schmelzende Nadeln; sie werden durch Schütteln mit Oxalsäureäther und concentrirter wässeriger Methylamin-(resp. Mercurialin-)lösung gewonnen.— *Methylharnstoff (Mercurialinharnstoff)*, aus schwefels. Methylamin (resp. Mercurialin) und cyans. Kalium, krystallisirt als *salpeters.* Salz $(CO\langle{}^{NHCH_3}_{NH_2}, HNO_3)$ in Prismen. — Aufser dem Methylamin findet sich auch noch etwas Trimethylamin in *Mercurialis annua.*

H. Köhler (3) theilt einige Bildungsweisen von *Aethylamin* mit. Es entsteht 1) durch Ueberleiten von Chloräthyl über erhitztes Quecksilberamidochlorür (Hg_2NH_2Cl) sowohl als Quecksilberamidochlorid ($HgNH_2Cl$); 2) in geringer Menge durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf entstehendes Natriumalkoholat und 3) als Chlorhydrat durch Schmelzen von krystallisirtem Natriumäthylat mit Chlorammonium, neben einer in spiefsigen Krystallen sublimirenden Verbindung.

A. Goldschmidt (4) hat das bereits erwähnte (5) *Aethylidenimidsilbernitrat* noch etwas sorgfältiger studirt und die Angaben von Mixter (6) über eine Modification der Formel $3(C_4H_{10}N_3O_3Ag) + 5H_2O$ bestätigt.

(1) JB. f. 1877, 480. — (2) Ann. Chem. 193, 73. — (3) Ber. 1878, 2093. — (4) Ber. 1878, 1198. — (5) JB. f. 1877, 481 — (6) Daselbst, 482.

J. Romeny (1) hat vorläufige Versuche zur Darstellung von *Methylenmethylamin* angegeben. Dasselbe bildet sich beim Hindurchleiten von *Trimethylamin* im Wasserstoffstrom durch eine dunkelroth glühende Röhre neben Ammoniak, Cyan, Kohlenwasserstoffen und *Hexamethylenamin*, welches sich im Destillat krystallinisch vom Methylenmethylamin scheidet. Dieses (nach der Dampfdichtebestimmung) hat die Formel $(C_2H_5N)_3$, bildet ein *Platindoppelsalz* und spaltet sich durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Methylaldehyd und Methylamin.

A. Bleunard (2) beschreibt eine Verbindung von *Trimethylamin* und *Schwefelkohlenstoff* $(CH_3)_3N$, CS_2, welche Er mittelst Hindurchleiten von ersterem durch ein Gemenge von gleichen Theilen Schwefelkohlenstoff und Alkohol erhielt. Der neue Körper erscheint in weifsen, bei 125° schmelzenden Nadeln, welche in verdünntem Alkohol und Chloroform ziemlich, kaum löslich in absolutem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol sind und mit Wasser eine milchige Trübung geben. Er dissociirt schon bei gewöhnlicher Temperatur, verbindet sich indefs mit Säuren (verdünnt angewendet) und mit Salzen. Salzsäure giebt die Verbindungen $(CH_3)_3NCS_2$, HCl und $2(CH_3)_3NCS_2$, 3 HCl und analoge geben Schwefelsäure sowie Salpetersäure. Phosphorsäure erzeugt den Körper $2(CH_3)_3NCS_2$, H_3PO_4.

B. Brauner (3) machte Mittheilung über die Umwandlung von *Isobutyljodid* (4) in *Trimethylcarbinolamin* (5). Ersteres wurde zu dem Ende mit Phosphorpentoxyd entwässert und durch sorgfältige Fractionirung gereinigt. Es zeigte sodann den Siedepunkt 118,5 bis 118,8°. Zur Umwandlung in das Amin erwärmte Er zunächst das Jodid (100 g) am Rückflufskühler mit Silbercyanat (84 g) anfangs auf 70 bis 80°, kühlte sodann das Ganze zur Mäfsigung der Reaction und erhitzte endlich einige Stunden im kochenden Wasserbade. Der hiernach in der Regel trocken

(1) Ber. 1878, 835. — (2) Compt. rend. 87, 1040. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 39; Ann. Chem. 192, 65. — (4) JB. f. 1871, 398, 560, (2). — (5) JB. f. 1872, 625.

gewordene Kolbeninhalt wurde zu 46 g mit 30 g gepulvertem Kali destillirt und das Destillat in verdünnte Salzsäure geleitet. Das danach durch Destillation mit Kalilauge aus dem Chlorhydrat abgeschiedene Amin siedete zwischen 43 und 65° und bestand zu etwa $^2/_3$ aus Trimethylcarbinolamin (Siedep. 45 bis 47°) und $^1/_3$ Isobutylamin. Die Salze des Trimethylcarbinolamins erwiesen sich mit den früher (1) beschriebenen identisch; zum weiteren Vergleich zwischen diesem und dem Isobutylamin wurden noch dargestellt: *schwefels.*, *salpeters.* und *oxals. Trimethylcarbinolamin.*

W. G. Mixter (2) beschreibt das *Amylidenaminsilbernitrat* $(C_5H_{10}NH)_2AgNO_3$ *(Valeralammoniaksilbernitrat)* (3), welches Er durch freiwillige Verdunstung alkoholischer Lösungen von Valeraldehydammoniak (aus Valeraldehyd vom Siedepunkt 95 bis 105°) und Silbernitrat erhielt, als eine in Wasser, wässerigem Ammoniak, Alkohol und Aether nicht, dagegen in alkoholischem Ammoniak lösliche Verbindung. Dieselbe giebt in Aether suspendirt durch Schwefelwasserstoff neben Silber und Schwefel ein Oel, das wahrscheinlich ein Gemisch der Körper $C_{15}H_{30}N_2$ und $C_5H_{10}S$ darstellt. — A. Goldschmidt (4) erhielt ein *Amylidenimidsilbernitrat* von der Formel $(C_5H_{10}NH)_2AgNO_3$ als Niederschlag, der sich durch Hinzufügen von starker Silbernitratlösung zu in Aether gelöstem Valeraldehydammoniak bildet.

W. Ramsay (5) hat Weiteres (6) über *Picolinderivate* mitgetheilt. Bei der Oxydation des *Lutidins* mittelst übermangans. Kaliums bildet sich, entgegengesetzt dem früheren Bericht, ein Gemenge von gewöhnlicher *Dicarbopyridensäure* (α-) (7) mit den *Isomeren* β- und γ-Dicarbopyridensäure. Aus der ersteren wurde noch das wasserhaltige *Calciumsalz* $C_7H_3NO_4Ca, 2^1/_2 H_2O$ bereitet. — β- und γ-Dicarbopyridensäure scheidet man auf die Weise hauptsächlich von der α-Säure, daß man das Gemisch der Kaliumsalze unvollständig mit Bleinitrat fällt, wodurch die

(1) JB. f. 1872, 636. — (2) Sill. Am. J. [3] 15, 205. — (3) JB. f. 1864, 417. — (4) Ber. 1878, 1200. — (5) Phil. Mag. [5] 6, 19. — (6) JB. f. 1877, 486 f. — (7) JB. f. 1871, 754.

letztere ausfällt, während β- und γ-Säure in der Mutterlauge verbleiben neben etwas α-Säure. Die drei Säuren werden sodann nach der Entfernung des Bleis durch fractionirte Krystallisation ihrer wässerigen Lösungen getrennt. — *β-Dicarbopyridensäure* $C_7H_5NO_4$, $1^1/_2 H_2O$, welche sich neben dem Reste der α-Säure, von der sie durch wiederholtes Umkrystallisiren getrennt wird, zunächst abscheidet, bildet mikroskopische Octaëder, die sich bei 244 bis 245° unter Kohlensäureentbindung und Entstehung von *Pyridin* zersetzen und sehr wenig (1:1000) in Wasser sowie in Aether, reichlicher in Alkohol sich lösen. Die Säure giebt mit den meisten Metallsalzlösungen Niederschläge. Das *Ammoniumsalz* krystallisirt in ziemlich löslichen Nadeln, das *Calciumsalz* $C_7H_3NO_4Ca$, $2 H_2O$ in schwierig löslichen Nadeln, das nicht völlig reine *Eisensalz* $(C_7H_3NO_4)_3Fe_2$ ist ein weifslicher Niederschlag, das *Bleisalz* $C_7H_3NO_4Pb$, $2 H_2O$ eine weifse, in Wasser spärlich lösliche Masse, das *Silbersalz* (durch das Ammoniumsalz) $C_7H_3NO_4Ag_2$ ist dem vorhergehenden sehr ähnlich. Der *Methyläther* bildet zerfliefsliche weifse Nadeln, das *Chlorid* (mittelst Phosphorchlorid) eine bei 49° schmelzende krystallinische Masse. — *γ-Dicarbopyridensäure* wird aus der Mutterlauge der β-Säure gewonnen; sie zeigt seidenartige kleine Spiefse, die ziemlich in Wasser (1,158 zu 100 H_2O), leicht in Alkohol und Aether löslich sind und sich wie die Isomeren bei 241 bis 245° in Pyridin und Kohlensäure zerlegen. Mit Lösungen schwerer Metalle giebt die γ-Säure zum Theil Niederschläge. Das *Ammoniumsalz* $C_7H_3NO_4(NH_4)_2$ bildet weifse Nadeln, das *Calciumsalz* (wahrscheinlich mit 1 Mol. Wasser) kleine Tafeln, das *Silbersalz* $C_7N_3NO_4Ag_2$ einen flockigen Niederschlag. *γ-Dicarbopyridenchlorid*, in gewöhnlicher Weise bereitet, ist ein zwischen 88 bis 89° schmelzender, obschon schwierig erstarrender und gegen 265° siedender Körper. — In der Mutterlauge von β- und γ-Dicarbopyridensäure hinterbleibt noch eine *bittere Substanz*, die aus neutraler Säure-Lösung durch Silber- oder Bleinitrat gefällt werden kann. — Neben dem bekannten Dipyridin (1) bildet sich aus Pyridin und

(1) JB. f. 1869, 704.

Natrium wahrscheinlich ein *Isodipyridin* in Form eines bei 295 bis 305° siedenden, in einer Kältemischung nicht erstarrenden Oels, das sehr wenig in Wasser löslich ist und mit Alkohol sowie Aether in allen Verhältnissen gemischt werden kann. Das *Chlorhydrat* giebt mit Platinchlorid ein gelbes krystallinisches Präcipitat der Formel $C_{10}H_{10}N_2 . 2HCl . PtCl_4$. *Isodipyridin-Methyljodid* $C_{10}H_{10}N_2 . 2CH_3J$ wird aus der Mischung und sodann Verbindung der Componenten durch Alkohol gefällt als ein rothes Pulver, das in absolutem Alkohol wie in Aether nicht, in wässerigem Alkohol wenig löslich ist. Das *Isodipyridin-Methylchlorid* ist ein gelber Syrup, der mit Platinchlorid den Niederschlag $C_{10}H_{10}N_2 . 2(CH_3Cl) . PtCl_4$ giebt. — Von *Dipicolin* (1) bestimmte Ramsay die Dampfdichte, welcher die Formel $C_{12}H_{14}N_2$ entsprach. Dasselbe hat das spec. Gewicht 1,12 und den Siedepunkt 310 bis 320°. — Das *Platindoppelsalz* des *Dipicolinchlorhydrats* hat die Formel $C_{12}H_{14}N_2 . 2HCl . PtCl_4$. *Dipicolinmethyljodid* $C_{12}H_{14}N_2 . 2CH_3J$, durch einen Ueberschuſs von Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, bildet ein aus einem röthlichgelben, allmählich erstarrenden Oel durch Alkohol abscheidbares gelbes Pulver, das fast unlöslich in Alkohol und Aether, aber leicht löslich in Wasser ist. Durch Einwirkung von Silberoxyd geht es in das betreffende Hydroxyd über, welches mit Chlorwasserstoff und darauf Platinchlorid versetzt in das *Dipicolinchlormethylplatinchlorid* $C_{12}H_{14}N_2 . 2CH_3Cl . PtCl_4$ übergeht. Das Dipicolinmethyljodid bildet auch ein *Hexajodid* $C_{12}H_{14}N_2 . 2CH_3J, J_6$, wenn man es in heiſser wässerig-alkoholischer Lösung mit einer starken alkoholischen Jodlösung versetzt. — Mit *Bromwasser* giebt Dipicolin ein lederfarbenes Präcipitat, annähernd von der Formel $C_{12}H_{13}N_2Br, 2HBr$; durch *Oxydation* werden mehrere Säuren gebildet. — Auf Grund vorstehender Versuche legt Ramsay dem *Pyridin* die Constitutionsformel

(1) JB. f. 1857, 396.

```
        N
      /   \
    HC     CH
    ||     |
    HC     CH
      \   /
        C
        H
```

bei, sowie den *Dicarbopyridinsäuren* ähnliche, auf diesen basirende, z. B.:

```
        N
      /   \
    HC     C-COOH
    ||     |
    HC     C-COOH.
      \   /
        C
        H
```

Hanriot (1) stellte durch Einwirkung während zwölf Stunden auf dem Wasserbade im Rohr von Trimethylamin auf Monochlorhydrin *Trimethylglyceramin* dar, dessen *Platindoppelsalz* $[C_3H_7O_2(CH_3)_3N \cdot Cl]_2PtCl_4$ orangefarbene, augenscheinlich quadratische Tafeln bildet, die im Vacuum Chlorwasserstoff verlieren und in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich sind.

E. Schmidt (2) theilt mit, dafs Er bei der Synthese organischer Säuren die Bildung von tertiären Aminbasen beobachtet habe, wie Er z. B. bei der Darstellung von *Isobutylameisensäure* das Auftreten von *Triisobutylamin* zeigt. Er findet darin eine Erklärung, dafs bei der Umwandlung des Isobutyljodids in Isobutylcyanid sich nebenher durch freiwerdendes Ammoniak Aminbasen bilden, welche nach und nach gänzlich in tertiäre übergeführt werden und zwar durch die Einwirkung von überschüssigem Jodisobutyl auf die primären und secundären.

Im Anschlufs daran macht R. Sachtleben (3) einige Angaben über das *Triisobutylamin* $N(C_4H_9)_3$. Dasselbe geht, durch Kalilauge aus dem salzsauren Salz als Oelschicht abgeschieden, bei 184 bis 186° über und stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von stark ammoniakalischem, etwas an Häringslake erinnerndem Geruch dar; es ist leichter als Wasser und

(1) Compt. rend. 86, 1335. — (2) Ber. 1878, 728. — (3) Ber. 1878, 733.

nicht mischbar mit demselben. Spec. Gewicht 0,785. Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich und hygroskopisch, weshalb nicht oder schwer krystallisirt zu erhalten. Das *Platindoppelsalz* bildet, aus Wasser krystallisirt, orangerothe, Salmiak ähnlich gestreifte Blätter oder, langsam ausgeschieden, grofse rechteckige Tafeln, die kein Krystallwasser enthalten.. Das *Golddoppelsalz* stellt einen hellgelben amorphen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag dar. Das *oxalsaure* Salz scheidet sich aus Wasser in langen, glänzenden Nadeln aus. Isobutyljodid verwandelt die Base beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 120 bis 130° in eine strahlig krystallinische Masse, wohl *Tetraïsobutylammoniumjodid*.

Rudneff (1) theilt über das *Trimethylcarbinamin* (2) Folgendes mit. Die Salze der einbasischen Säuren mit dem Amin sind beständig; die neutralen Salze zweibasischer Säuren sind unbeständig, indem sie das Amin beim Eindampfen zum Theil verlieren. *Tertiäres Butyljodür* bildet das Salz $(C_4H_9)_2NH . HJ$, welches beim Destilliren mit Kalilösung *Monobutylamin* giebt. Derselbe erhielt als Nebenproduct bei der Darstellung der Dimethyläthylessigsäure *Dimethyläthylcarbinamin*. Das *salzs. Salz* krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Das *Platindoppelsalz* bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver; mit Schwefelkohlenstoff verbindet sich die Base zu *thiocarbaminsaurem Salze* $CS(NHC_4H_9)(SNH_3C_4H_9)$, woraus durch Quecksilberchlorid das *tertiäre Butylsenföl* dargestellt wurde, welches bei 142° siedet und bei 10,5° schmilzt. Mit tertiärem Jodbutyl verbindet sich die Base direct; sie selbst siedet bei 45°.

R. Schiff (3) erhielt *Nitrosofurfurin* durch Einwirkung von *Furfurinsulfat* (4) auf Kaliumnitrit in bei 112° schmelzenden Krystallen. Es mufs aber mit sehr verdünnten Lösungen operirt werden; sind dieselben concentrirt, so entsteht ein bei 94° schmelzender *Körper* $C_{30}H_{27}N_5O_{15}$.

(1) Ber. 1878, 988, 1938; Bull. soc. chim. [2] 29, 589; 30, 537. — (2) JB. f. 1872, 625. — (3) Gazz. chim. ital. 8, 76; Ber. 1878, 1250. — (4) JB. f. 1877, 725.

W. Heintz (1) theilt mit, dafs Er aus dem schon früher (2) als Amidotrimethylbutilactid bezeichneten Körper $C_7H_{13}NO_2$ durch Kochen mit Barythydratlösung und Ausfällen mit Kupfervitriollösung das *Kupfersalz* der *Amidotrimethylbutilactinsäure* oder *Amidotrimethyloxybuttersäure* erhalten habe, welches kleine blaugrüne mikroskopische Krystalle bildet. Es wird jedoch nur ein Theil des Lactids in die Säure übergeführt; viel davon bleibt unverändert. Das Kupfersalz $C_7H_{13}NO_3Cu + 2H_2O$ ist in heifsem Wasser schwer löslich und bildet unter dem Mikroskop betrachtet kurze schiefe rhombische Prismen. In Alkohol ist das Salz leichter löslich mit tief blauer Farbe, es krystallisirt daraus in kleinen blauen Nadeln, welche Krystallwasser und Krystallalkohol enthalten. Die durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene *Amidotrimethyloxybuttersäure* ist in Wasser ziemlich leicht löslich, kaum löslich in Alkohol oder Aether. Langsam krystallisirt bildet sie klinorhomboïdische Prismen. Beim Erhitzen spaltet sie sich in Wasser und Lactid, welches in glänzenden farblosen prismatischen Krystallen sublimirt. Das *Silbersalz* bildet eine feste, gummiartige Masse, deren wässerige Lösung durch Alkohol nicht gefällt wird. Durch Lösen von 16 Thl. der Amidosäure in Wasser, welches 10 Thl. Schwefelsäurehydrat enthält, wird *neutrale schwefels. Amidotrimethylbutilactinsäure* erhalten, die concentrisch gruppirte prismatische Krystalle vorstellt. Durch Lösen der Amidosäure in *Salzsäure* entsteht eine Verbindung $C_7H_{15}NO_3 + HCl$, die unter dem Mikroskop Nadeln oder quadratische Täfelchen bildet. — Die entsprechende *Salpetersäureverbindung* stellt mikroskopische Krystalle, flache Nadeln, Blättchen oder sechsseitige Täfelchen dar. — Heintz giebt der Amidosäure die Formel :

$$CH_3\text{-}C\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}\text{-}CH_2\text{-}C\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}\text{-}NH_2.$$

Im Anschlufs an die vorige Abhandlung berichtet

(1) Ann. Chem. 192, 329. — (2) JB. f. 1877, 443.

W. Heintz (1), dafs Er bei der Einwirkung von *Blausäure* auf *salzs. Diacetonamin* neben dem schon früher (2) von Ihm dargestellten *Amidotrimethylbutilactid*, welches, wie eben gezeigt worden, in die betreffende Amidosäure übergeführt wird, noch drei andere Körper erhalten habe, nämlich *Amidobuttersäure* $C_4H_9NO_2$, dann *Amidotrimethyloxybutyronitril (Nitrilodiacetonamin)* und die damit isomere Base *Amidotrimethyloxypropylocarbylamin (Carbylodiacetonamin)*. — Nachdem das Lactid durch Ueberführen in amidotrimethyloxybutters. Kupfer entfernt worden, wird die alkoholische Lösung mit Aether gefällt, der entstandene Niederschlag in Wasser gelöst, vorhandene Oxalsäure und Kalk entfernt, worauf sich beim Verdunsten Krystalle absetzen, die beim Kochen mit Kupferoxyd eine tief blaue Lösung geben, aus der sich röthlichblaue zarte Blättchen abscheiden, die in Wasser nicht ganz leicht löslich sind. Alkohol fällt die wässerige Lösung; der Analyse zufolge liegt *Amidobuttersäure* vor. Bei der umständlichen Darstellung und Entfernung des amidotrimethyloxybutters. Kupfers wird aufserdem ein *oxals. Salz* erhalten, welches kleine prismatische, schief rhombische Krystalle bildet; sie sind in Wasser ziemlich leicht löslich, unlöslich in Alkohol; *Platinchlorid* bildet damit eine Verbindung, die in Wasser schwer löslich ist und daraus in gelben bis rothgelben rhombischen Prismen krystallisirt. Das *salzs. Salz* bildet grofse farblose Prismen; concentrirte Natronhydratlösung und Ausziehen mit Aether liefern die *Basis* selbst, welche jedoch nur amorph erhalten werden konnte. Aus den Analysen des oxals. Salzes und des Platinsalzes folgert Er die Formel $C_7H_{14}N_2O$ für die Basis und $C_7H_{15}N_2OCl$ für das *salzs. Salz*. Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100 bis 110° wird die Base nicht verändert; durch längeres Kochen mit Barythydrat wird sie unter Abspaltung von Ammoniak in Amidotrimethylbutilactid verwandelt, woraus Er schliefst, dafs diese Base als ein Nitril anzusehen ist, weshalb Er sie als *Nitrilodiaceton-*

(1) Ann. Chem. 198, 889. — (2) JB. f. 1877, 448.

amin bezeichnet. Die schon früher (1) dargestellte Verbindung $C_7H_{13}N_2OCl$, welche mit obiger Base isomer ist, hält Er für das dem Nitril isomere *Carbylamin* und bezeichnet sie als *Carbylodiacetonamin*, welches nur in fester Gestalt oder salzs. Lösung beständig ist, sonst sich leicht zersetzt. Rauchende Salzsäure bildet aus ihr dieselben Zersetzungsproducte, wie die Alkalien aus der Nitrilverbindung. — Amidotrimethylbutilactid wird durch salpetrige Säure in *Trimethyloxybutilactid* $C_7H_{12}O_3$ verwandelt, welches in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche grofse farblose Krystalle bildet, die bei 100° verändert werden, indem ihre Löslichkeit abnimmt und sich aus der Lösung nur kleine farblose Krystallkörnchen absetzen. Der Körper ist der zu dem Amidotrimethylbutilactid zugehörige Alkohol, dessen Structur folgende ist :

```
CH3
|  O
C<|
|  C=O
CH2
|
C=(CH3)2
|
OH.
```

Durch Kochen mit Barythydrat entsteht daraus eine Säure, die Er für Trimethyldioxybuttersäure halten zu dürfen glaubt. — Das Amidotrimethylbutilactid ist ein Amid und besitzt die Formel :

```
CH3
|  O
C<|
|  C=O
CH2
|
C=(CH3)2
|
NH2.
```

Nach W. Heintz (2) ist die Bildung des *Vinyldiacetonamins* (3) geknüpft an das Vorhandensein von Aldehyd im ver-

(1) JB. f. 1877, 448. — (2) Ann. Chem. 191, 122. — (3) JB. f. 1877, 442.

wendeten Aceton. Es entsteht in größerer Menge durch Kochen von (10 g) saurem oxals. Diacetonamin mit (10 g) Aldehyd und (120 g) Alkohol am Rückflußkühler während 60 Stunden. Die abgeschiedene Masse *(oxals. Vinyldiacetonamin)* wird zur Reinigung mit heißem Alkohol gewaschen.

Derselbe(1) hat die Einwirkung des *Benzaldehyds* auf das *saure oxals. Diacetonamin* studirt und berichtet über das dabei entstehende Hauptproduct, das *Benzaldiacetonamin*. Beim Kochen von 1 Gewichtstheil Benzaldehyd, 1 Theil saurem oxals. Diacetonamin und 12 Theilen Alkohol scheidet sich in der anfangs klaren Flüssigkeit nach und nach ein Pulver aus, welches aus Wasser gereinigt wird und *oxals. Benzaldiacetonamin* ist. Durch concentrirte Kalilauge wird die freie Base abgeschieden, anfangs ölig, später festwerdend. Aus Aether scheidet sie sich in farblosen Nadeln ab, größere Krystalle bilden klinorhombische Prismen, die in Aether und Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich sind. Die Base ist geschmacklos, von schwach aromatischem Geruch, entzündlich und brennt mit rußender Flamme. Sie schmilzt bei 61,2° und kocht bei 230°. Mit Oxalsäure bildet sie ein schwer und ein leicht lösliches Salz; letzteres wird durch Platinchlorid selbst in ziemlich verdünnter Lösung gefällt. Die Zusammensetzung der Base ist $C_{13}H_{17}NO$; mit Säuren bildet sie gut krystallisirende Salze. *Schwefels. Benzaldiacetonamin* bildet kleine Nadeln oder Prismen, die in kaltem und heißem Wasser leicht löslich sind, am besten aber aus verdünntem Alkohol erhalten werden, worin das Salz weniger schwer löslich ist als in absolutem; beim Erhitzen schmilzt das Salz unter Bräunung und Blasenwerfen. *Salpeters. Benzaldiacetonamin* bildet farblose, nadelförmige Krystalle, die in kaltem Wasser nicht ganz leicht löslich sind, leicht aber in heißem. Ebenso verhalten sie sich Alkohol gegenüber. Sie sind unlöslich in Aether. Das Salz ist nicht wasserfrei. — *Oxals. Benzaldiacetonamin* ist in Alkohol fast unlöslich, in Wasser schwer löslich. Es bildet

(1) Ann. Chem. **198**, 62.

kurze prismatische Kryställchen, die wasserfrei sind. *Salze. Benzaldiacetonamin* ist farblos und bildet krystallinische Krusten oder kalbkugelförmige Krystalldrusen, die in Wasser leicht löslich, ebenso in Alkohol ziemlich löslich sind, unlöslich in Aether. Es enthält kein Wasser. Das betreffende *Platindoppelsalz* bildet warzenförmige Krystallaggregate oder, aus Alkohol unter Zusatz von Aether abgeschieden, langgestreckte, sechsseitige Tafeln. Schwer löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in kaltem und krystallwasserfrei. Kohlensäure verbindet sich nicht mit der Base; *Pikrinsäure* scheidet aus der wässerigen Lösung kleine mikroskopische Prismen ab. *Goldchlorid* bildet mit ihr blafsgelbe Krystalle; *Chromsäure* erzeugt gelbe, mikroskopisch kleine prismatische Krystalle der chromsauren Verbindung; mit *Phosphorsäure* bildet die Base farblose, concentrisch gruppirte Nadeln.

C. Klein (1) hat in Gemeinschaft mit Ch. Trechmann die Krystalle des *α-Benzdianishydroxylamins* (2) gemessen und gefunden, dafs sie triklin sind mit den Formen c = (001); m = (110); m' = ($1\bar{1}0$); r = ($\bar{1}01$); o = ($\bar{1}12$). Das Achsenverhältnifs ist a : b : c = 0,802472 : 1 : 1,153265. A = 104°21'22"; B = 106°14'10"; C = 79°52'28"; α = 108°19'16"; β = 109°48'32"; γ = 74°43'10".

W. Heintz (3) stellte *Vanillodiacetonamin* dar durch Kochen gleicher Theile *Vanillin* und *saurem oxals. Diacetonamin* in 10 Theilen Alkohol, wobei sich ein feines weifses Pulver von *neutralem oxals. Vanillodiacetonamin* ausscheidet, welches durch Kochen mit wenig Wasser von beigemengtem oxals. Ammoniak getrennt wird. Das Salz bildet entweder ein weifses Pulver oder gelbliche krystallinische Krusten; in Wasser ist es wenig löslich, unlöslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung färbt sich bei längerem Kochen intensiv gelb, ohne später etwas auszuscheiden. Durch kohlens. Natron kann die *freie Basis* daraus abgeschieden werden; sie bildet ein dickliches gelbgrünes Oel,

(1) Zeitschr. Kryst. **3**, 627. — (2) JB. f. 1877, 456. — (3) Ann. Chem. **194**, 53.

welches nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Aus den Salzen ergiebt sich die Zusammensetzung $C_{14}H_{19}NO_3$. Aether und Alkohol lösen sie mit gelber Farbe und zeigen stark alkalische Reaction. — Das *schwefels. Vanillodiacetonamin* bildet mikroskopisch kleine, zarte, rechtwinkelige oder achteckige Blättchen, die in Alkohol unlöslich sind, etwas löslich in verdünntem, leichter löslich in kochendem Wasser. Das Salz enthält kein Krystallwasser. Das *salzs. Salz* bildet krümlige, aus feinen Nadeln bestehende Massen, die in Alkohol leicht löslich sind; aus der Lösung scheidet sie Aether in Form kleiner kugeliger Körner ab ohne krystallinische Structur. Platinchlorid erzeugt einen braunrothen klebrigen Niederschlag von *salzs. Vanillodiacetonaminplatinchlorid*, der in heifsem Alkohol löslich ist, aber nicht krystallinisch erhalten werden kann. — Das *salpeters. Salz* bildet kleine Krystalldrusen prismatischer Krystalle oder rechtwinkeliger Täfelchen, die in Alkohol ziemlich, in Wasser nicht ganz leicht löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt das Salz unter Bräunung und Aufschäumen, indem sich gelbe Dämpfe bilden. Durch Kochen mit starkem Alkohol entsteht das wasserfreie Salz, ein weifses Pulver bildend. Das krystallisirte Salz enthält ein Molekül Wasser, welches bei 100° leicht entweicht. Das wasserfreie Salz ist in Alkohol schwerer löslich, als das wasserhaltige.

Aromatische Amine.

A. Michael und L. M. Norton (1) machen Mittheilungen über die Einwirkung des Chlorjods auf *aromatische Amine*. *Acetanilid* wird durch Einwirkung von dampfförmigem Chlorjod in *Jodacetanilid* verwandelt, welches, aus heifsem Wasser um-

(1) Ber. 1878, 107; vgl. auch L. M. Norton, Inauguraldissertation. Göttingen 1879.

krystallisirt, weifse rhombische Tafeln darstellt, bei 181$^1/_2$^{0} schmelzend. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ebenso in heifsem Wasser. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure entsteht *Jodanilin*. Man erhält, analog wie bei der Einwirkung von Chlor und Brom, die Paraverbindung. Mit viel Eisessig verdünnte concentrirte Salpetersäure wirkt auf das Parajodacetanilid unter Eliminiren der Acetylgruppe ein und bildet *Nitro-p-jodanilin*, welches lange orangerothe, bei 122^0 schmelzende Nadeln darstellt, die in Wasser kaum, in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind. — Dampfförmiges Chlorjod verwandelt *essigs. Anilin* unter Abkühlen in eine durch Wasser abscheidbare schwarze Masse, die am besten durch Destillation mit Wasserdämpfen bei Gegenwart von Kalilauge gereinigt wird. Aus Alkohol krystallisirt daraus *Dijodanilin* in langen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 95 bis 95$^1/_2$^{0}. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, ebenso in Eisessig. Reines Dijodanilin geht mit Wasserdämpfen leicht über, unreines schwierig. Das *salzs. Salz* bildet sich beim Auflösen in concentrirter siedender Salzsäure und bildet weifse Nadeln, die in Aether fast unlöslich sind und durch Wasser gespalten werden. Concentrirte Salpetersäure und auch Schwefelsäure zersetzen das Dijodanilin. — Chlorjod wirkt auf *salzs. Anilin* unter Bildung von *Trijodanilin* ein. Die durch Wasser aus der Flüssigkeit abgeschiedenen röthlich gefärbten Nadeln werden nach dem Auskochen mit Eisessig aus Alkohol umkrystallisirt und schmelzen dann rein bei 185$^1/_2$^{0}; es ist nicht löslich selbst in heifsem Wasser, etwas in concentrirter heifser Salzsäure, fällt aber beim Erkalten wieder aus. In kaltem Alkohol fast unlöslich, leicht in kochendem. Schwefelkohlenstoff und Essigäther lösen es sehr leicht; mit Wasserdämpfen ist es flüchtig mit penetrantem Geruch. Concentrirte Salpetersäure sowie Schwefelsäure wirken ähnlich wie auf Dijodanilin. Das Trijodanilin ist vollkommen identisch mit dem von Stenhouse (1) aus in Salzsäure gelöstem Chlorjod auf

(1) JB. f. 1864, 421.

Anilinsalze erhaltenen Körper. — Bei der Einwirkung des Chlorjods auf *Metanitranilin* entsteht hauptsächlich *Dijod-m-nitranilin*, bei 145½° schmelzend. Es stellt gelbe Nadeln dar, die in Alkohol leicht löslich, fast unlöslich in kaltem Essigäther sind. Concentrirte Salzsäure bildet das *salzs. Salz*, welches durch Wasser wieder zersetzt wird. Neben dieser Verbindung erhielten Sie noch in geringerer Menge eine bei 85 bis 95° schmelzende Verbindung, die Sie für ein *Monojodderivat* des Metanitranilins ansprechen. — *Paranitranilin* wird durch Chlorjod gleichfalls in zwei Verbindungen übergeführt. Durch Verdünnen der salzs. Lösung mit Wasser nach der Einwirkung wird ein krystallinischer Niederschlag gefällt, der mit heifsem Wasser behandelt zum gröfsten Theil in Lösung geht. Es scheidet sich später *Monojodparanitranilin* in canariengelben langen Nadeln ab, bei 105½° schmelzend. Es ist in kaltem und heifsem Alkohol sehr leicht löslich, auch ziemlich leicht in heifsem Wasser. Concentrirte Salzsäure bildet das *salzs. Salz*, welches bei 162 bis 164° unter Zersetzung schmilzt; Wasser zersetzt es. Das in heifsem Wasser unlösliche Nebenproduct, welches ausschliefslich entsteht beim Einleiten von (2 Mol.) Chlorjod in eine Lösung von Paranitranilin in Chloroform, ist *Dijod-p-nitranilin*, gelbe Nadeln oder Prismen darstellend, die bei 244 bis 245° schmelzen. In Alkohol ist es schwer löslich, leichter in Chloroform, Essigäther und Nitrobenzol. — Chlorjod wirkt nicht auf *Acetparatoluid* ein, wohl dagegen auf eine salzs. Lösung des Paratoluidins unter Bildung von *Dijod-p-toluidin*, welches in feinen, verästelten, bei 124½° schmelzenden Nadeln krystallisirt. In kaltem Alkohol ist es ziemlich, in heifsem leicht löslich. — Chlorjod verwandelt in Eisessig gelöstes *Acetorthotoluid* in *Monojodacet-o-toluid*, welches aus Wasser oder Alkohol in kurzen dicken, bei 165½° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Essigäther löslich sind. Die Verbindung löst sich ohne Jodausscheidung in concentrirter Salpetersäure. Durch Kochen mit Salzsäure entsteht ein in Nadeln krystallisirendes *salzs. Salz des Monojod-o-toluidins*; die Base selbst krystallisirt aus Alkohol

in langen weifsen Nadeln, die bei 86° schmelzen. Sie ist in Wasser, selbst in heifsem sehr schwer löslich; leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Sie ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie in der Wärme unter Entwicklung von Joddämpfen. Das *Nitrat* der Base ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in farblosen Nadeln. Das *salzs. Salz* bildet ein *Platindoppelsalz*, welches schlecht krystallisirt; salpetrige Säure bildet die *Diazoverbindung* als hellgelben krystallinischen Niederschlag, der in Alkohol leicht löslich ist. Kochen mit Alkohol bildet daraus das entsprechende *Jodtoluol*, Salpetersäure aus diesem eine bei 184° schmelzende *m-Jodbenzoësäure*. Die Base ist also ein Metajodorthotoluidin. — Durch Einwirkung von Chlorjod auf *Orthotoluidin* erhielten Sie ebenfalls Monojodorthotoluidin. — Chlorjod wirkt auf *Naphtylamin* nicht ein. — *p-Amidobenzoësäure*, in Eisessig gelöst und mit Salzsäure versetzt, wird durch Chlorjod in *Dijod-p-amidobenzoësäure* übergeführt, welche in Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure unlöslich, in Alkohol fast unlöslich ist; leicht löslich ist sie in Essigäther und Nitrobenzol. Bei 300° ist sie noch nicht geschmolzen; sie bildet ein amorphes Pulver. Das *Ammoniaksalz* ist in Wasser sehr leicht löslich. Das *Silbersalz* $C_6H_2NH_2J_2COOAg$ bildet einen weifsen Niederschlag, der in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem leicht löslich ist und sich in farblosen Nadeln ausscheidet. Das *Natriumsalz* $C_6H_2NH_2J_2COONa + 5\,H_2O$ ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heifsem und krystallisirt in silberglänzenden zolllangen Nadeln, welche das Krystallwasser bei 160° verlieren. Das *Baryumsalz* $(C_6H_2NH_2J_2COO)_2Ba + 4\,H_2O$ ist in Wasser schwer löslich und bildet farblose Nadeln, die bei 140° ihr Wasser verlieren. — *Metamidobenzoësäure* wurde durch Chlorjod in keine einheitliche Substanz übergeführt. *Salicylsäure*, in Chloroform gelöst, wird durch Chlorjod in *p-Jodsalicylsäure* verwandelt, welche, aus Alkohol gereinigt, bei 184° schmilzt, in Wasser schwer löslich ist und in farblosen Nadeln krystallisirt. — *p-Jodtoluol* erhielten Sie durch Einwirkung von Chlorjod auf Toluol

als ein bei 206° siedendes Oel. Verdünnte Salpetersäure bildet daraus bei 263° schmelzende *Parajodbenzoësäure*.

O. Klein (1) theilt vorläufige Versuche mit über Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen von *Aminen* mit Quecksilberchlorid (2). — *p-Toluidinquecksilberchlorid* $HgCl_2 . N(C_7H_7NH_2)_2\left[Hg<\begin{matrix}NH_2(C_7H_7)Cl\\NH_2(C_7H_7)Cl\end{matrix}\right]$ entsteht allmählich bei gewöhnlicher Temperatur durch Zusammenschichten der alkoholischen Lösungen der Base und des Quecksilberchlorids. Es krystallisirt aus Aether in dicken Nadeln, die bei 123 bis 125° schmelzen. — Das isomere *o-Toluidinquecksilberchlorid* schmilzt zwischen 113 und 115°. — In ähnlicher Weise bildet sich *Dimethylanilinquecksilberchloridchlorhydrat* $HgCl_2 . 2 [C_6H_5N(CH_3)_2HCl]$ neben einer Verbindung der Formel $O[Hg\text{-}N(C_6H_5)(CH_3)_2Cl]_2$, wenn man eine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid mit einer alkoholischen von Dimethylanilin (4 Mol. des letzteren auf 3 Mol. $HgCl_2$) mischt. Letztere scheidet sich dabei sogleich als ein unschmelzbarer Körper ab, der aus Benzol umkrystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen erscheint, während die erstere Verbindung allmählich aus der Mutterlauge in Tafeln ausfällt und aus heifsem Wasser umkrystallisirt werden kann. Diese schmilzt bei 149°; in heifsem Wasser sowie heifsem Alkohol ist sie leicht, in Aether und heifsem Benzol schwer löslich. — Analoge Verbindungen entstehen aus *Diphenylamin* und *Naphtylamin*. — Acetanilid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Quecksilberchlorid nicht ein.

O. Doebner (3) erhielt durch Einwirkung von *aromatischen Aminen* auf Benzotrichlorid verschiedene Farbstoffe. — *Dimethylanilin* bildet *Malachitgrün*, wenn man es (zu 2 Mol.), nachdem es zur Hälfte seines Gewichtes mit Chlorzink versetzt wurde, allmählich mit (1 Mol.) Benzotrichlorid mischt. Das so gebildete *Zinkdoppelsalz* der Farbbase wird von den nicht in

(1) Ber. 1878, 743 u. 1741. — (2) Vgl. H. Schiff, JB. f. 1863, 411; Forster, JB. f. 1874, 744. — (3) Ber. 1878, 1236.

Reaction getretenen Producten durch Destillation mit Wasserdampf befreit und die Base selbst daraus durch Behandeln mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether gewonnen. Sie bildet ein rothbraunes, allmählich eintrocknendes, nicht krystallisirendes Oel, das in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Das erwähnte Zinkdoppelsalz, sowie ihre übrigen Salze lösen sich in Alkohol mit tief grüner Farbe. Das *pikrins. Salz* $C_{23}H_{24}N_2$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ scheidet sich aus gemischten alkoholischen Lösungen von Base und Säure in dunkelgrünen (bei auffallendem Licht?) goldglänzenden Nadeln aus. Durch Reduction mittelst Zink und Salzsäure geht die Base $C_{23}H_{24}N_2$ in eine farblose *Substanz* der Formel $C_{23}H_{26}N_2$ über, welche sich in Krystallform und Verhalten mit der von O. Fischer (1) dargestellten identisch erwies, obwohl sie den Schmelzpunkt 97 bis 98° zeigte. Gegen einige theoretische Erörterungen Doebner's sowie die Identitätserklärung der Basen $C_{23}H_{26}N_2$ von den verschiedenen Bereitungsmethoden wenden sich E. und O. Fischer (2), wonach von Doebner (3) eine Entgegnung erfolgt.

Otto Fischer (4) theilt Versuche über Condensationen *tertiärer aromatischer Basen* mit. Er betrachtet das aus *Bittermandelöl* und *Dimethylanilin* entstehende Product als *Tetramethyldiamidotriphenylmethan* $C_6H_5.CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, dessen *Hexanitroproduct* goldgelbe, bei 200° schmelzende Nädelchen bildet. Die alkoholischen Lösungen der Salze des Condensationsproductes oxydiren sich zu blaugrünen Farbstoffen. Aus *Furfurol* und *Dimethylanilin* erhielt Fischer eine zweisäurige *Base* $C_{21}H_{24}N_2O$, welche bei 83° schmilzt und fast farblose Nadeln bildet. *Chloral* und *Dimethylanilin* geben als Endproduct einen Körper $C_{42}H_{51}N_5 + H_2O$, welcher in farblosen Nadeln krystallisirt und als ein *substituirtes Pentaphenyläthan* angesprochen wird. Durch Oxydation entsteht daraus ein blauer Farbstoff. *Benzhydrol* und *Dimethylanilin* bilden bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid *Dimethylamido-*

(1) JB. f. 1877, 472. — (2) Ber. 1878, 2095. — (3) Daselbst, 2274. — (4) Ber. 1878, 950.

triphenylmethan, welches schwach basische Eigenschaften besitzt und in farblosen, bei 132 bis 133° schmelzenden Nadeln aus Alkohol krystallisirt. Säurechloride und tertiäre Basen wirken ebenfalls auf einander ein und bilden Farbstoffe der verschiedensten Nüancen.

A. Ladenburg (1) berichtet über eine neue Klasse von Basen, über die *Aldehydine*, Körper die aus 1 Mol. eines *Orthodiamins* und aus 2 Mol. Aldehyd unter Austritt zweier Mol. Wasser entstehen. — Durch Erhitzen von *o-Toluylendiamin* mit Benzaldehyd auf 140° erhielt Er in Gemeinschaft mit Rügheimer *Tolubenzaldehydin* $C_{21}H_{18}N_2$, aus dem vorher gebildeten salzs. Salz durch Ammoniak abscheidbar. Die Base bildet sich ferner auch durch Erhitzen von 1 Mol. salzs. Salz mit 2 Mol. Benzaldehyd auf 120°. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in farblosen, wasserhellen, glänzenden, bei 195°,5 schmelzenden Prismen, welche dem monoklinen System angehören. Er sublimirt in langen farblosen Nadeln, die in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aceton oder heifsem Alkohol sind. Die Salze der Base sind nur schwierig rein zu erhalten. Das salzs. Salz $C_{21}H_{18}N_2$, HCl, H_2O krystallisirt in langen Nadeln. Mit Jodäthyl auf 120° erhitzt bildet sich aus der Base *Tolubenzaldehydinäthyljodid* $C_{21}H_{18}N_2$, C_2H_5J, $^1/_2$ H_2O, das entweder in Nadeln oder dicken Prismen krystallisirt und bei 180 bis 181° schmilzt. In heifsem Wasser ist es ziemlich, in Alkohol sehr leicht löslich. Fügt man zu der alkoholischen Lösung dieser Verbindung alkoholische Jodlösung, so entsteht eine Verbindung $C_{23}H_{23}N_2J_3$, die aus Alkohol in glänzenden braunen Blättchen sich abscheidet, welche bei 123 bis 123°,5 schmelzen. Silberoxyd entzieht dem Tolubenzaldehydinäthyljodür das Jod unter Bildung eines Oeles, welches durch Lösen in Salzsäure *Tolubenzaldehydinäthylchlorid* liefert, dessen *Platindoppelsalz*, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, glänzende gelbe Blättchen bildet. Die *Jodmethyl*verbin-

(1) Ber. 1878, 590, 1656; Berl. Acad. Ber. 1878, 457.

dung des Tolubenzaldehydins bildet, aus Wasser krystallisirt, weifse dünne, bei 209° schmelzende Nadeln $C_{21}H_{18}N_2$, CH_3J. Das hieraus analog dargestellte *Platindoppelsalz* bildet gelbe Prismen. — Mit übermangans. Kalium in Eisessig oxydirt liefert die Base *Dibenzylidenamidobenzoësäure*,

$$COOH\text{-}C_6H_4\langle\begin{matrix}N\text{-}C_7H_6\\ \times \\ N\text{-}C_7H_6\end{matrix}\rangle,$$

deren *Kalksalz* Nadeln oder sechsseitige Prismen bildet, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem, ziemlich leicht löslich in Alkohol sind. Das *Silbersalz* bildet einen flockigen Niederschlag. In Salzsäure ist die Säure selbst beim Erhitzen auf 200° im Rohr unverändert löslich. — Orthotoluylendiamin und Furfurol bilden beim Erhitzen auf dem Wasserbade *Tolufurfuraldehydin* $C_{17}H_{14}N_2O_2$, welches, aus Alkohol krystallisirt, dünne, weifse, seideglänzende, bei 128½° schmelzende Prismen bildet, die in Aether, Alkohol, Benzol, Toluol leicht, in Ligroïn schwer löslich sind. Das *Nitrat* der Base bildet Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Das *salzs. Salz* bildet mit Platinchlorid gelbe, in Alkohol leicht lösliche Krystalle; das *Sulfat* bildet, aus Alkohol abgeschieden, Prismen. Zweckmäfsiger wird die Base dargestellt durch Einwirkung von Furfurol auf das salzs. Salz des Orthotoluylendiamins. Ueberschüssiges *Jodmethyl* verwandelt dieselbe in einen Körper $C_{17}H_{14}N_2O_2$, CH_3J, der bei 195°,5 schmelzende, stark glänzende Blätter darstellt, die in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol nur wenig leichter löslich sind und einen bittern Geschmack besitzen. Das entsprechende *Chlorid* bildet in Wasser leicht lösliche, farblose, glänzende Blättchen, die sehr giftig sind; sein *Platindoppelsalz* stellt ein gelbes Pulver dar. Alkoholische Jodlösung bildet beim Hinzufügen zu einer alkoholischen Lösung von *Tolufurfuraldehydinmethyljodür* einen gelbbraunen krystallinischen Niederschlag, der aus heifsem Alkohol in hellbraunen Nadeln krystallisirt, die bei 126 bis 128° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{18}H_{17}N_2O_2J_3$ haben. Aus dem alkoholischen Filtrate wird durch Fällen mit überschüssiger Jodlösung ein in stahl-

blauen, schiefen, bei 109° schmelzenden Säulen krystallisirender Körper $C_{18}H_{17}N_2O_2J_5$ erhalten, also *Tolufurfuraldehydinmethylpentajodid*. — Aus o-Toluylendiamin und *Salicylaldehyd* erhielten Sie kein Aldehydin, sondern Körper, die entweder aus 1 Mol. Diamin und 3 Mol. Aldehyd durch Austritt von 3 Mol. Wasser entstanden waren, nämlich $C_{28}H_{22}N_2O_3$, oder entstanden durch Austritt von 3 Mol. Wasser aus 2 Mol. Diamin und 3 Mol. Aldehyd, nämlich $C_{35}H_{32}N_4O_3$. Ersterer Körper bildet, aus Alkohol abgeschieden, gelbe, sternförmig gruppirte Nadeln, die von 106 bis 110° schmelzen und für ein Gemisch gehalten werden. Der zweite Körper, das *Azurin* (1), aus dem salzs. Salz auf dreifache Weise zu erhalten, zeigt namentlich in alkalischen Lösungen eine violettblaue bis rein blaue Fluorescenz; es krystallisirt in kleinen, anscheinend rechteckigen Täfelchen, die farblos sind und bei 250°,5 schmelzen. Sie sind leicht löslich in Amylalkohol und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Toluol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. Kohlensäure fällt das Azurin aus der alkalischen Lösung. Ebenso ist es in verdünnten Säuren löslich, durch Ammoniak abscheidbar. *Paraphenylendiamin* und Benzaldehyd bilden eine Verbindung $C_{20}H_{16}N_2$, *Dibenzylidenparaphenylendiamin*, welche aus Alkohol in silberglänzenden, bei 138 bis 140° schmelzenden Blättern krystallisirt, aber kein Aldehydin ist. — Durch Hinzufügen von *Anisaldehyd* zu einer verdünnten wässerigen Lösung von Orthophenylendiaminchlorhydrat entsteht das salzs. Salz des *Phenylanisaldehydins* $C_{22}H_{20}N_2O_2$. Die Base selbst bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol sternförmig gruppirte Nadeln, die bei 128,5 bis 129° schmelzen und in heifsem Alkohol leicht löslich sind. — Das analoge *Toluanisaldehydin* bildet Nadeln, die in Alkohol und Chloroform leicht, in Ligroïn schwer löslich sind und bei 152 bis 156° schmelzen.

Weitere Mittheilungen über *Aldehydine* machen A. Ladenburg und Th. Engelbrecht (2). Sie erhielten aus *salzs.*

(1) Vgl. JB. f. 1873, 418. — (2) Ber. 1878, 1658.

Orthophenylendiamin und *Benzaldehyd* in verdünnter wässeriger Lösung durch Schütteln *Phenylbenzaldehydin* $C_6H_4(NC_7H_6)_2$, welches in farblosen sechsseitigen Prismen krystallisirt, die in Wasser unlöslich sind, leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig in Alkalien. Der Schmelzpunkt liegt bei 133 bis 134°. Das *salzs. Salz* bildet farblose Prismen, die in Wasser schwer löslich sind und sich beim Kochen zerlegen. Das *Platindoppelsalz* bildet goldgelbe Nadeln, aus Alkohol abgeschieden; das *Nitrat* stellt farblose, in Wasser sehr schwer lösliche Prismen vor; das *Disulfat* krystallisirt aus heifsem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol und Schwefelsäure in farblosen, glänzenden Blättchen. Die *Jodäthylverbindung* erhält man durch Erhitzen der Base mit Jodäthyl im geschlossenen Rohre auf 100 bis 120°; sie bildet dicke, farblose, bei 211 bis 213° schmelzende, in Alkohol und heifsem Wasser leicht lösliche Prismen. Die *Jodmethylverbindung* bildet ähnliche Prismen von starkem Glanz und Lichtbrechungsvermögen. — *Salzs. Phenylendiamin* und *Furfurol* bilden *Phenylfurfuraldehydin* $C_{16}H_{12}N_2O_2$, das aus Ligroïn, worin es schwer löslich ist, in farblosen, compacten Krystallen sich abscheidet, die bei 95 bis 96° schmelzen, in Alkohol sehr leicht, weniger leicht in Benzol und Toluol, schwer in Ligroïn löslich, unlöslich in Wasser sind. Das *Platindoppelsalz* der salzs. Base stellt gelbe Blättchen, aus Alkohol krystallisirt, dar. — Das *Nitrat* der Base wird durch verdünnte Salpetersäure in Nadeln ausgefällt. Die *Jodmethylverbindung* des Phenylfurfuraldehydins entsteht durch Erhitzen der beiden Componenten auf 100° und Umkrystallisiren aus Wasser; man erhält dann lange gelbliche Prismen, die bei 192 bis 193° schmelzen. Die sämmtlichen Aldehydine lassen sich am vortheilhaftesten, wie Ladenburg (1) fand, durch Schütteln der betreffenden Componenten erhalten, wobei unter Wärmeentwicklung die Reaction vor sich geht.

(1) Ber. 1878, 1648.

O. N. Witt (1) veröffentlicht Versuche über *aromatische Nitrosamine*. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf secundäre Amine entsteht immer ein Nitrosamin neben Wasser; so giebt *Diäthylamin* mit Salpetersäure *Diäthylnitrosamin*, während *Diphenylnitrosamin* sich bildet aus *Diphenylamin* und Salpetersäureäthyläther. Das Diphenylnitrosamin zeigt grofse monokline Krystalle von gelber Farbe, die bei 66,5° schmelzen und in Alkohol, Benzol u. s. w. sehr leicht löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit blauer Farbe löslich, indem sich in grofser Menge Stickoxydgas bildet. Starke Reductionsmittel bilden Diphenylamin zurück, schwache erzeugen *Diphenylhydrazin*. *Anilin* wirkt heftig auf das Diphenylnitrosamin unter Bildung von *Diazoamidobenzol* ein, welches in *Amidoazobenzol* übergeführt werden kann; nebenher entsteht Diphenylamin. Zuweilen erhielt Er auch einen *Körper* $C_{36}H_{29}N_5$, der beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure einen blauen Farbstoff lieferte und eine rothe Fluorescenz zeigte. — Wird kein reiner Salpetersäureäthyl- oder -amyläther angewendet, so entstehen vom Diphenylnitrosamin gänzlich verschiedene Producte, die schwer zu trennen sind und deren Constitution noch nicht aufgeklärt wurde. — Derselbe erhielt durch Uebergiefsen von 20 g Diphenylamin mit 15 ccm Salpetersäure von 1,424 spec. Gewicht, 35 g Amylnitrit und 100 ccm Alkohol einen krystallinischen Niederschlag von *Mononitrodiphenylnitrosamin*, welches in Chloroform, Benzol, Alkohol, Eisessig leicht löslich ist und in gelben, bei 133,5° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Concentrirte Schwefelsäure wird davon violett gefärbt, unter Entweichen von Stickoxydgas. Das entsprechende secundäre Amin, das *Mononitrodiphenylamin* $C_6H_5 . NH . C_6H_4 . NO_2$, entsteht daraus durch alkoholisches Kali oder durch Anilin und bildet hellgelbe, bei 132° schmelzende, aus verdünntem Alkohol in kleinen glänzenden Blättchen krystallisirende Massen, von denen Schwefelsäure

(1) Bull. soc. chim. [2] **29**, 443; Chem. Soc. J. 1878, **1**, 202; Ber. 1878, 755; Chem. News **37**, 129.

nicht mehr gefärbt wird. Alkoholisches Kali löst sie mit rother Farbe. Wird zu einer Lösung mit Mononitrodiphenylnitrosamin in Eisessig Brom gefügt, so entsteht ein aus Benzol in langen Nadeln krystallisirender, bei 208,5 bis 209° schmelzender *Niederschlag*. Bei weiterer Einwirkung von Brom bildet sich ein in Benzol schwer löslicher *Körper*, der bei 214,5 bis 215° schmilzt und kleine schwere Prismen bildet. Mononitrodiphenylamin färbt Seide gelb. — Durch Zusammenbringen von 17 g Diphenylamin mit 50 ccm Eisessig, 40 ccm Salpetersäure (1,424 spec. Gew.), 50 ccm Alkohol und 48 g Amylnitrit erhielt Er Producte, die mit alkoholischem Kali oder Anilin zwei Körper lieferten, von denen der eine in Alkohol unlöslich, der andere löslich war. Letzterer bildet lange, dicke, glänzende, dunkelgelbe, bei 214° schmelzende Nadeln von *Dinitrodiphenylamin*, die sich in alkoholischem Kali mit violetter Farbe lösen, welche bei Zusatz von kaltem Wasser verschwindet, beim Kochen aber wieder hervortritt. Die in Alkohol unlösliche Substanz bildet aus Xylol krystallisirt kleine bei 211° schmelzende Krystalle und ist isomer mit dem eben erwähnten *Körper* $C_{12}H_9N_3O_4$. Mit starker Salpetersäure entsteht aus allen obigen Verbindungen *Hexanitrodiphenylamin*. Witt fand endlich noch, daſs das von Meldola (1) dargestellte *Citronin* ein Gemisch von Mono- und Dinitrodiphenylamin sei.

M. A. Destrem (2) erhielt durch Vermischen von *Phenylamin* mit einer alkoholischen *Kupferchlorürlösung* ein braunes Krystallpulver $CuCl_2 . 2(C_6H_7N)$, welches mit Salzsäure das *salzsaure Salz* bildet, das in schönen glänzenden Blättchen krystallisirt, die anfangs gelb sind, an der Luft nach einiger Zeit aber in Grün übergehen.

Valitsky (3) hat Untersuchungen über die Einwirkung von *Anilin*, *Toluidin* und *Naphtylamin* auf *Cholesterylchlorür* angestellt. Bei etwa 180° geht die Einwirkung vor sich und ist

(1) Chem. News **37**, 950. — (2) Bull. soc. chim. [2] **30**, 482. — (3) Bull. soc. chim. [2] **30**, 585.

in 6 bis 8 Stunden vollendet. Das *Anilinderivat* $C_{26}H_{43} . C_6H_5 . NH$ ist in kochendem Alkohol und Aether wenig löslich, sehr leicht dagegen in Schwefelkohlenstoff, woraus es in rechtwinkeligen Tafeln krystallisirt, die bei 187° schmelzen. Die entsprechende *Toluidinverbindung* schmilzt bei 172° und besitzt ähnliche Löslichkeit wie das Anilinderivat. Die *Salze* werden durch Wasser und Alkohol zersetzt. Das *α-Naphtylaminderivat* $C_{10}H_7(C_{26}H_{43})NH$ schmilzt bei 202° und ist in Schwefelkohlenstoff nicht so leicht löslich.

E. B. Schmidt (1) hat das Verhalten der *Halogenschwefelverbindungen* auf *Anilin* und das des *Chlorschwefels* auf *Acetanilid* studirt und gefunden, daſs Jodschwefel bei 160 bis 170° auf Anilin derart einwirkt, daſs ein bei 105 bis 106° schmelzender Körper, das *Thioanilin* (2), entsteht neben einer beträchtlichen Menge harziger Producte. Bromschwefel wirkt heftig auf Anilin ein unter Bildung von *Dithioanilin* $(C_6H_3)_2S_2(NH_2)_2$, neben harzigen geschwefelten Producten. Auſserdem entsteht auch hier das oben erhaltene Thioanilin. Das Reactionsproduct des Chlorschwefels auf Anilin bei gleichzeitiger Verdünnung mit Benzol war eine bei 108 bis 109° schmelzende, in allen übrigen Eigenschaften mit dem Thioanilin übereinstimmende Base. Chlorschwefel wirkt auf Acetanilid bei 100° ein; es entstehen zwei krystallisirende Acetylverbindungen, die durch Eisessig getrennt werden können. Die eine, *Trithioacetanilid* $C_6H_4(NH)C_2H_3O . S_3 . C_6H_4(NH)C_2H_3O$ ist darin schwer löslich und krystallisirt daraus in perlmutterglänzenden Blättchen, bei 213 bis 214,5° schmelzend. In Alkohol ist es in der Wärme ziemlich leicht löslich und scheidet sich in sternförmig gruppirten Kryställchen aus. Die zweite Verbindung ist *Dithioacetanilid*, in Eisessig und Alkohol leicht löslich, in anderen Lösungsmitteln gar nicht oder sehr schwer löslich. Aus Eisessig krystallisirt es in grauweiſsen Blättchen, aus Alkohol in spitzen, glänzenden Nadeln; es schmilzt bei 215 bis 217°. Schwefelsäure oder Salzsäure zer-

(1) Ber. 1878, 1168. — (2) JB. f. 1874, 459.

legen das Trithioacetanilid in Essigsäure und die entsprechende Schwefelbase; das Dithioacetanilid in Essigsäure und Dithioanilin. Durch Erhitzen der Acetylverbindung mit verdünnter Schwefelsäure stellte Schmidt das *schwefelsaure Dithioanilin* dar, welches aus Wasser gereinigt, feine Nädelchen oder warzige Massen von weifser Farbe, an der Luft röthlich werdend, darstellt. Es enthält 2 Mol. Krystallwasser. Das salzsaure Dithioanilin konnte er nicht darstellen, wohl die freie, zweifach geschwefelte Base, das *Pseudodithioanilin*, zur Unterscheidung von dem aus Bromschwefel und Anilin erhaltenen harzigen Dithioanilin. Das Pseudodithioanilin krystallisirt aus Wasser in langen glasglänzenden, grünlichen, dünnen Nadeln, die bei 78 bis 79° schmelzen; in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, schwer in Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff. Schmidt giebt dem Pseudodithioanilin die Formel $NH_2 . C_6H_4 . S\text{-}S . C_6H_4 . NH_2$, dem Dithioanilin dagegen $NH_2 . C_6H_3\langle{}^{S}_{S}\rangle C_6H_3 . NH_2$.

E. Lippmann und Vortmann (1) versetzten eine alkoholische Lösung von *Kobaltchlorür* mit *Anilin* und erhielten daraus einen blafsrothen Niederschlag von der Zusammensetzung:

$$2\,C_6H_7N + CoCl_2 + 2\,C_2H_6O.$$

An der Luft oder bei 100° geht der Alkohol fort, und die rothe Verbindung in eine blaue über, welche letztere auch direct durch Erhitzen von wasserfreiem Kobaltchlorür mit Anilin erhalten wird.

W. H. Wood (2) hat Versuche angestellt, *Doppelsalze* von *schwefelsaurer Thonerde* mit *schwefelsaurem Anilin* zu erhalten, doch ist Ihm diefs weder mit käuflichen noch mit ganz reinen Producten gelungen, so dafs also die Analogie zwischen dem Ammoniak und den primären Aminen der Methylreihen in diesem Falle nicht vorhanden ist. Eben so wenig ist das

(1) Ber. 1878, 1069. — (2) Chem. News 38, 1.

Rosanilin im Stande, Doppelsalze mit der schwefelsauren Thonerde zu bilden.

Durch Einwirkung von *Thionylchlorid* auf *Anilin* in Aetherlösungen erhielt C. Böttinger (1) *salzsaures Anilin* neben schwefliger Säure und Schwefelchlorür.

Grawitz (2) fand, dafs äufserst geringe Mengen von *doppelt-chromsaurem Kali* im Stande sind, *salzsaure Anilinsalze* tief schwarz zu färben, wie diefs das Vanadium auch thut.

Th. Beilstein (3) erhielt aus *Metachloracetanilid* durch Einwirkung von Chlor einen *Körper* C_8HCl_4O, der schön krystallisirt, in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Alkohol leicht löslich ist und bei 68,5 bis 70° schmilzt.

F. Beilstein und A. Kurbatow (4) haben die noch fehlenden drei möglichen *Dichloraniline* dargestellt und deren *Acetylderivate* erhalten durch Uebergiefsen der Base mit Eisessig und Zufügen von Chloracetyl. p-Dichloranilin und zwei m-Dichloraniline sind bereits dargestellt; das *unsymmetrische (a)-o-Dichloranilin* entsteht aus dem entsprechenden *Nitrodichlorbenzol* oder beim Chloriren von *m-Chloranilin* und bildet lange, bei 71,5° schmelzende Nadeln; das *Acetylderivat* schmilzt bei 120,5°. Das *benachbarte (v)-o-Dichloranilin* entsteht durch Reduction des *Nitrodichlorbenzols* und bildet bei 23 bis 24° schmelzende Nadeln, deren *Acetylverbindung* bei 56 bis 57° schmilzt. Das benachbarte *(v)-m-Dichloranilin* entsteht durch Reduction des entsprechenden *Nitrodichlorbenzols* und schmilzt bei 39°, das *Acetylderivat* bei 175°. Ferner stellten Dieselben die drei *Trichloraniline* dar und zwar gewöhnliches *(s)-Trichloranilin* durch Chloriren von *Anilin* in essigsaurer Lösung; es bildet lange Nadeln, die bei 77,5° schmelzen; das *Acetylderivat* schmilzt bei 204°. Beim Reduciren von *Nitrotrichlorbenzol* oder beim Chloriren von *p-, (a)-o-Dichloranilin* und *m-Chloranilin* bildet sich das *symmetrische a-Trichloranilin*, welches dicke Nadeln

(1) Ber. 1878, 1407. — (2) Compt. rend. 87, 844. — (3) Bull. soc. chim. [2] 29, 877. — (4) Ber. 1878, 1860.

bildet, die bei 95 bis 96° schmelzen; das *Acetylderivat* schmilzt bei 184 bis 185°. *v-Trichloranilin* entsteht beim Chloriren von *(a)-o-Dichloranilin* und *m-Chloranilin* neben *a*-Trichloranilin. Es bildet bei 67,5° schmelzende Nadeln; der Schmelzpunkt des *Acetylderivats* liegt bei 120 bis 122°. Endlich erhielten Sie drei *Tetrachloraniline* und zwar beim Chloriren von *m-Chloranilin* das in Nadeln krystallisirende, bei 88° schmelzende *a-Tetrachloranilin*, dessen *Acetylderivat* bei 173 bis 174° schmilzt. Durch Reduction von *Nitro-v-tetrachlorbenzol* entstand *v-Tetrachloranilin*, bei 118° schmelzend. *s-Tetrachloranilin*, schon von Lesimple (1) dargestellt durch Reduction von Nitro-s-Tetrachlorbenzol, schmilzt bei 90°.

F. Beilstein und A. Kurbatow (2) geben den Schmelzpunkt des *Dichloranilins* (1, 3, 5) (3) zu 50 bis 51°, den Siedepunkt zu 259 bis 260° an (bei 740,6 mm).

F. Beilstein und A. Kurbatow (4) nitrirten *symmetrisches Dichloranilin* und erhielten *Dichlornitroanilin* (1, 3, 5) (5), bei 170 bis 171° schmelzend, neben dem bei 79° schmelzenden Dichlornitroanilin. Das *Acetylderivat* der ersteren Verbindung schmilzt bei 222°, das der zweiten bei 138 bis 149° (?). Ersteres giebt mit salpetrigem Aether $C_6H_3Cl_2NO_2$, bei 71° schmelzend, das andere bei 33° schmelzendes *Metadichlornitrobenzol*.

Ueber *Chlornitroanilin* machen F. Beilstein und A. Kurbatow (6) Mittheilungen. Sie erhielten *(s)-Nitro-p-dichloranilin* und auch *(v)-Nitro-p-dichloranilin* durch Nitriren der Acetylverbindung des p-Dichloranilins und Trennen der Producte durch Benzol. Das *Acetylderivat* des ersteren wird durch Ammoniak, das des letzteren durch concentrirte Schwefelsäure zerlegt. Das erstere Acetylderivat schmilzt bei 145 bis 146°, das zweite bei 204 bis 205°. (s)-Nitro-p-dichloranilin bildet gelbe, in Benzol leicht lösliche, bei 153° schmelzende Nadeln, (v)-Nitro-p-dichloranilin hellgelbe, bei 67 bis 68 schmelzende, in Benzol schwerer

(1) JB. f. 1868, 358. — (2) Ber. 1878, 2057. — (3) JB. f. 1875, 664. — (4) Ber. 1878, 1257 (Corresp.). — (5) JB. f. 1875, 664. — (6) Ber. 1878, 1978.

lösliche Nadeln. Wird das Chlor durch NH_2 ersetzt, so liefern beide die entsprechenden *Nitro-a-trichlorbenzole*. — Durch Erhitzen von *(s)-Nitro-a-trichlorbenzol* mit alkoholischem Ammoniak auf 200° oder beim Nitriren von *(a)-o-Dichloracetanilid* erhielten Sie das *Acetylderivat* des *(s)-Nitro-(a)-o-dichloranilins* und im letzteren Falle nebenher das des *(v)-Nitro-(a)-o-dichloranilins*, die durch Alkohol getrennt werden, worin ersteres schwerer löslich ist, als das letztere. Durch concentrirte Schwefelsäure werden die Acetylverbindungen zerlegt; sie schmelzen bei 123 bei 124° resp. 152 bis 153°. Die Dichloraniline selbst schmelzen resp. (s) bei 175°, gelbe Nadeln bildend, (v) bei 95 bis 96°. Als drittes Product entsteht bei der Darstellung der beiden Körper in geringer Menge *Dinitrodichloranilin*, in rothen, bei 127 bis 128° schmelzenden Nadeln krystallisirend, deren *Acetylderivat* bei 245 bis 246° schmilzt. *v-Nitro-(v)-o-dichloranilin* entsteht beim Erhitzen von *(v)-Nitro-(v)-trichlorbenzol* mit alkoholischem Ammoniak auf 210° und bildet hellgelbe Nadeln, bei 162 bis 163° schmelzend. — Beim Nitriren der *Acetylverbindung* des *symmetrischen m-Dichloranilins* entstehen *p-Nitro-(s)-m-dichloranilin*, welches gelbe, bei 170 bis 171° schmelzende Nadeln bildet und *o-Nitro-(s)-m-dichloranilin*, in gelben, bei 79° schmelzenden Nadeln krystallisirend. Die beiden *Acetylderivate* schmelzen bei 222° resp. 138 bis 139°. — o-Nitro-(a)-m-dichloranilin von Witt (1) dargestellt schmilzt bei 100°; das Acetylderivat bei 188°. — p-Nitro-(v)-m-dichloranilin (2) schmilzt bei 188°, das Acetylderivat bei 210°. — *Nitro-a-trichloranilin*, gelbe, bei 124° schmelzende Nadeln, erhielten Sie durch Nitriren der *Acetylverbindung* des *a-Trichloranilins*. Das *Acetylderivat* schmilzt bei 193°.

Ch. Rudolph (3) erhielt ein *Dijodanilin* durch Einwirkung von *Jod* auf den *weißen phenylirten Präcipitat*, welcher in Alkohol suspendirt wird. Nebenher entstehendes *Monojodanilin* vom Schmelzpunkt 64° wird durch Versetzen der alkoho-

(1) JB. f. 1874, 872. — (2) JB. f. 1875, 867. — (3) Ber. 1878, 78.

lischen Lösung mit Wasser bis zur Trübung vom Dijodanilin getrennt, welches letztere auskrystallisirt, während Monojodanilin in Lösung bleibt. Das Dijodanilin ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt in farblosen Nadeln oder Prismen, die bei 96° schmelzen. Höher erhitzt entweicht Jod; leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und kochendem Alkohol. In heifsem Wasser und Petroleumäther schwer löslich, schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Die Salze sind wenig beständig; das *salzsaure Dijodanilin* krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen oder Nadeln; *Platinchlorid* fällt aus der Lösung stark glänzende, gelbe Blättchen. Das *salpetersaure Salz* bildet farblose Nadeln; mit *Schwefelsäure* entsteht ein in farblosen Blättchen oder Nadeln krystallisirendes Salz. Durch Vermischen von Dijodanilin und Benzoylchlorid in ätherischer Lösung erhielt Er das *Dijodbenzanilid*, welches feine, bei 181° schmelzende Nadeln darstellt. Salpetrige Säure führt das Dijodanilin zunächst in *Diazoamidodijodbenzol* über, einen gelben amorphen Körper; das Endproduct, *Dijodbenzol*, gehört der Metareihe an und schmilzt bei 36,5°.

F. Beilstein und A. Kurbatow (1) theilen mit, dafs bei der Reduction des Chlordinitrobenzols vom Schmelzpunkt 50° (2) durch Zinkchlorid *Chlorphenylendiamin* entsteht, das bei 86° schmilzt.

L. M. Norton und J. F. Elliott (3) liefsen Schwefelwasserstoff auf in alkoholischem Ammoniak suspendirtes *Pikramid* wirken, oder erhitzten Pikramid mit einer alkoholischen Schwefelammoniumlösung auf 130°. Das Reactionsproduct stellt einen aus Alkohol in langen feinen rothen Nadeln krystallisirenden, bei 210 bis 211° schmelzenden Körper dar, der selbst in heifsem Wasser nur wenig löslich ist. Der Körper ist basisch; das *salzsaure Salz* bildet gelbe Nadeln von der Zusammensetzung $C_6H_6N_4O_4HCl$; Wasser spaltet es wieder. Durch

(1) Ber. 1878, 1989 (Corresp.). — (2) Vgl. JB. f. 1868, 346 u. f. 1876, 376. — (3) Ber. 1878, 327.

Einwirkung von Chloracetyl entsteht ein in feinen canariengelben Nadeln krystallisirender Körper, bei 245 bis 246° schmelzend, der in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist. Alkoholisches Ammoniak bildet die ursprüngliche Substanz zurück, deren Formel $C_6H_2 . NO_2 . NO_2 . NH_2 . NH_2$ ist. Die Acetylverbindung ist ein *Dinitrodiacetphenylendiamin*.

K. H. Mertens (1) hat einige *Doppelverbindungen* des *Pikramids* dargestellt; mit *Benzol* entsteht eine an der Luft sehr rasch verwitternde hellgelbe Verbindung von durchsichtigen Prismen, der die Formel $C_6(NO_2)_3H_2NH_2 . C_6H_6$ zukommt. Mit *Toluol* entstehen aus dem Pikramid bräunliche durchscheinende Nadeln. — *Pikrylchlorid* und *Benzol* bilden grofse blafsgelbe durchsichtige Säulen. — *Pikramid* und *Anilin* bilden schwarze glänzende Prismen oder Nadeln, welche gepulvert blutroth sind; beim Kochen mit Alkohol wird die Verbindung zersetzt. — *Pikramid-Paratoluidin* stellt glänzende schwarze Nadeln mit bräunlichem Reflex dar; ebenso die *Orthotoluidin-* und die *Dimethylanilin*-Verbindung. Tritt noch eine Pikrylgruppe ein, so wird die Eigenschaft, Kohlenwasserstoffe zu binden, noch erhöht, wie denn das Dipikrylamin mit Naphtalin zusammen krystallisirt.

Bei ihren fortgesetzten Untersuchungen über die Einwirkung von Brom auf Dimethylanilin (2) haben H. Brunner und R. Brandenburg (3) erwiesen, dafs die früher (2) als $C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3$, 4HBr aufgefafste Verbindung die Formel $C_{20}H_{14}Br(CH_3)_4N_3$, 3HBr besitzt. Als Nebenproduct bei der Bereitung dieses Körpers (gleiche Moleküle Dimethylanilin und Brom bei 110 bis 120°) entsteht interessanter Weise *Naphtalin*, welches sich in der Benzollösung befindet, womit das Rohproduct gewaschen wird und durch Destillation mit Wasserdampf im Kohlensäurestrom, Erhitzen der gewonnenen Krystallblätter mit alkoholischem Kali zur Entfernung des Broms, sowie endlich Sublimation über Aetzkalk rein gewonnen werden kann. — Auch

(1) Ber. 1878, 843. — (2) JB. f. 1877, 468. — (3) Ber. 1878, 697.

aus *Monobromdimethylanilin* und Bromwasserstoff bei 180° entsteht Naphtalin, wenn auch in unbedeutender Menge; erhitzt man dagegen das Bromderivat für sich, so bildet sich ein blauvioletter und ein rother Farbstoff.

R. Nietzki (1) hat Seine Untersuchungen über das *Anilinschwarz* fortgesetzt (2). Beim Waschen mit Wasser oder beim Trocknen verlieren die Salze desselben einen Theil ihres Säuregehaltes, der aber nicht constant ist. Das *Platindoppelsalz* des Anilinschwarz bildet ein dunkelgrünes Pulver. Derselbe berichtet dann über einen schon früher dargestellten *blauen Farbstoff*, eine Base, der die Formel $C_{36}H_{29}N_5$ zukommt; durch Jodäthyl geht sie in grünes Jodhydrat über; Essigsäureanhydrid bildet den in concentrirter Schwefelsäure und Anilin unlöslichen *Essigäther* $C_{36}H_{25}N_5(C_2H_3O)_2$, der ein hellgraues Pulver darstellt. Dem rohen Anilinschwarz ist eine sich in Chloroform mit blauvioletter Farbe lösende Substanz C_7H_7N beigemengt, die auch durch *Oxydation* von *Orthotoluidinsalzen* erhalten werden kann. Die Salze dieser Base sind grün, die Base selbst blauviolett, wenig in Alkohol, leicht in Chloroform und Anilin löslich. Säuren fällen aus der Chloroformlösung das grüne Salz. Zinkstaub und alkoholische Kalilauge entfärben das Anilinschwarz; an der Luft nimmt die Base ihre ursprüngliche Farbe wieder an; eben so entfärbt sich das Anilinschwarz mit Zinn und Salzsäure; es entsteht ein bräunlich-grüner Körper, der besonders durch Alkalien rasch in Schwarz zurückgeht. Durch längeres Kochen mit Zinn und Salzsäure oder mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (1,7 spec. Gew.) entstehen zwei *Basen*, deren *Sulfate* ein Mittel zur Trennung geben. Das eine Sulfat ist in Wasser schwer löslich und bildet lange dünne Nadeln; das andere wird durch Alkohol aus der wässerigen Lösung in farblosen Blättchen abgeschieden und ist *schwefelsaures β-Phenylendiamin* $C_6H_8N_2 . H_2SO_4$. Die Base selbst schmilzt bei 140° und giebt bei der Oxydation Chinon, welches die Formel $C_{12}H_{13}N_3 . H_2SO_4$

(1) Ber. 1878, 1093. — (2) JB. f. 1876, 1204; siehe auch daselbst S. 702 bis 704.

besitzt. Die aus dem schwerlöslichen *Sulfat* abgeschiedene Base ist in heifsem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in federartigen, farblosen, bei 155° schmelzenden Blättchen, die sich an der Luft röthen. Das *Acetylderivat* bildet farblose, büschelförmige Nadeln, die in Wasser wenig, in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind und bei 239° schmelzen. Concentrirte Salzsäure liefert daraus das in Wasser leichter lösliche, in farblosen Blättchen krystallisirende *Chlorhydrat*; das *Platinsalz* bildet feine röthlich-graue Nadeln und ist leicht zersetzlich. Beim Behandeln des Sulfats der Base mit salpetriger Säure entsteht eine in Wasser lösliche *Diazoverbindung*, deren Sulfat durch Alkohol und Aether als Krystallmasse abgeschieden wird; mit Salzsäure und Platinchlorid entsteht daraus ein in goldgelben haarförmigen Nadeln krystallisirendes *Platindoppelsalz* $C_{12}H_7N_5(HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, welches beim Erhitzen verpufft. Das Sulfat der Diazoverbindung liefert mit siedendem Alkohol *Diphenylamin*, so dafs die Base als ein *Diamidodiphenylamin* NH_2-C_6H_4.NH.C_6H_4-NH_2 aufgefafst werden mufs. Nietzki weist alsdann noch nach, dafs in dem sog. *nicht nachgrünenden Schwarz* der Technik, erhalten aus dem Anilinschwarz durch Kaliumdichromatlösung, Chrom enthalten ist und hält dasselbe für ein *Chromat* der Anilinschwarzbase.

S. Grawitz (1) berichtet über das *Anilinschwarz* (2). Es gelang Ihm zu färben, indem Er Anilin in saurer Lösung mit den zu färbenden Stoffen zusammenbrachte und alsdann oxydirende Metallsalze hinzufügte. Die Stoffe werden anfangs grün und nach und nach schwarz, indem, wie Er annimmt, das Anilinschwarz mit dem Metalloxyd Verbindungen eingeht, die sich als sehr beständig erweisen. Das Anilin wird entweder vorher zu Anilinschwarz oxydirt, oder aber es bildet sich zunächst eine Metallverbindung des Anilins, die dann oxydirt wird.

(1) Bull. soc. chim. [2] **29**, 502. — (2) JB. f. 1877, 1238; f. 1876, 1201 bis 1209.

Girard und Pabst (1) erhielten durch Einwirkung von 2 Thl. *Nitrosylschwefelsäure* auf 3 Thl. *Anilin*, welches in Essig- oder Salzsäure gelöst war, *Amidoazobenzol* (2), wobei eine Temperaturerhöhung zu vermeiden ist. Nebenher entstehen amidirte Derivate. Doch ist diese Methode nur im Kleinen anwendbar. Leichter erhielten Sie die Verbindung, indem Sie *Nitrosylchlorid*, durch Destillation von Kammerkrystallen mit Kochsalz dargestellt, in dampfförmigem Zustande in abgekühltes Anilin leiteten, wobei sofort das *Chlorhydrat* des *Amidoazobenzols* entstand.

P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting (3) haben das Verhalten der *methylirten Aniline* und *Toluidine* in Bezug auf ihre *Farbabkömmlinge* studirt und zu dem Zwecke auf dieselben *Chlorkalk*, *Chromsäure*, *Jodsäure* und *rauchende Salpetersäure* wirken lassen, wobei Sie gefunden haben, dafs nur das *Dimethylanilin* eine gute Ausbeute an brauchbarem Farbstoff liefert, während das *Monomethylanilin* und das *Dimethyl-o-toluidin* ein schönes Violett, jedoch nur in geringer Ausbeute geben. *Monomethyl-o-toluidin* giebt einen in Wasser wenig löslichen Farbstoff; endlich erhielten Sie aus den Methylderivaten der beiden anderen Toluidine nur braune und graue Producte ohne Werth. Dieselben geben dann noch die verschiedenen Darstellungsweisen der Aniline und Toluidine an. Monomethylanilin erhielten Sie aus *Methylphenylnitrosamin* durch Reduction als eine bei 192° siedende Flüssigkeit; Monomethylorthotoluidin wurde aus *Methyl-o-tolylnitrosamin* dargestellt durch Reduction; es ist eine bei 207 bis 208° siedende Flüssigkeit, die sich an der Luft violettbraun färbt; das *Acetylderivat* schmilzt bei 55 bis 56° und siedet bei 260°. Klar löslich in verdünnter Schwefelsäure. Dimethylorthotoluidin erhielten Sie durch Erhitzen von *o-Toluidin*, Methylalkohol und Salzsäure auf 200 bis 220°; es siedet bei 182 bis 184°. *Monomethyl-m-toluidin* bildet eine farblose, bei 206 bis 207° siedende Flüssigkeit, die aus

(1) Bull. soc. chim. [2] 30, 531. — (2) JB. f. 1876, 880. — (3) Ber. 1878, 2278.

2 Mol. Toluidin und 1 Mol. Jodmethyl durch nachheriges Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Verseifen des gebildeten, bei 66° schmelzenden *Methylacettoluids* mit Schwefelsäure erhalten wird. *Dimethyl-m-toluidin* wird aus 1 Mol. Toluidin und 3 Mol. Jodmethyl erhalten, wobei *Trimethyltolylammoniumjodid* und *Dimethylacettoluid* entstehen; durch Lösen in Wasser, Uebersättigen mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether wird reines Dimethyltoluidin gewonnen; das in der alkalischen Flüssigkeit befindliche Trimethyltolylammoniumjodid giebt sodann durch Ueberführen in *Trimethyltolylammoniumhydrat* und Destillation des letzteren gleichfalls Dimethyltoluidin. Mit Salzsäure und Platinchlorid entsteht daraus ein in gelben Würfelchen krystallisirendes *Doppelsalz*. Das Dimethylmetatoluidin siedet bei 206 bis 208°. Das *Monomethyl-p-toluidin* wurde durch Reduction des *Nitrosamins* dargestellt und siedete bei 206 bis 207°. *Dimethyl-p-toluidin* stellten Sie aus Methylalkohol, Salzsäure und Paratoluidin dar, bei 206 bis 208° siedend. Salpetrige Säure läßt es unverändert, entgegen den entsprechenden Meta- und Orthoverbindungen.

o-Phenylendiamin und Ameisensäure wirken nach E. Wundt (1) unter Bildung von *Methenyl-o-phenylendiamin* $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}\!\!>CH$ ein; der Körper schmilzt, aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, bei 167° und kann in schönen Krystallen erhalten werden. Er hat basische Eigenschaften, die meisten Salze sind leicht löslich; das *salzsaure Salz* enthält 1 Mol. Krystallwasser. Goldchlorid giebt einen gelben Niederschlag. *m-* und *p-Phenylendiamin* werden durch Ameisensäure nicht in entsprechende Verbindungen übergeführt, sondern bleiben zum Theil unverändert. Derselbe erhielt auch das *Propenylphenylendiamin* aus Propionsäure und Orthophenylendiamin; durch Umkrystallisiren aus Wasser wird es in dünnen, bei 168,5 bis 169° schmelzenden Blättchen erhalten, die in Alkohol und Aether

(1) Ber. 1878, 826.

leicht löslich sind und basische Eigenschaften haben. Die Salze sind meistens leicht löslich; das *Platindoppelsalz* des salzs. Salzes krystallisirt in rothgelben Krystallen. Das *pikrins.* Salz ist in Wasser schwer löslich und bildet gelbe Nadeln.

Auch die Krystallformen des *Methenyl-o-phenylendiamins* sind von E. Wundt (1) beschrieben worden. Er fand, dafs genannter Körper in vier Typen vorkommt, in denen einmal das verticale Hauptprisma in Combination mit dem Hauptoctaëder und einem Längsprisma auftritt; tritt das verticale Prisma ganz zurück, so entsteht der zweite Typus, der pseudohexagonale. Treten die Octaëderflächen ganz zurück, was bei den in Drusen gruppirten Krystallen vorkommt, so erhält man den dritten Typus, eine Combination von verticalem Prisma und Längsprisma. Der vierte Typus endlich entsteht dadurch, dafs eine Prismafläche tafelförmig wird, kommt aber selten vor. Die Krystalle des ersten Typus bilden Zwillinge; der Zwillingswinkel ist = 149°25′; Zwillingsebene = a : $^9/_5$b : ∞c. Der scharfe Endkantenwinkel des Octaëders beträgt 95°36′; der Octaëderwinkel der Seitenkanten 140°40′; die Octaëderflächen bilden mit den Flächen des verticalen Prismas den Winkel 160°20′. Das Axenverhältnifs ist a : b : c = 0,501 : 0,510 : c; dem Längsprisma kommt das Zeichen (∞a : b : $^1/_2$c) = (102) zu.

A. Sadebeck (2) fand, dafs die Krystalle des *Methenyl-o-phenylendiamins* (3) dem rhombischen Systeme angehören und dafs die Ebene der optischen Axen in der Ebene der Nebenaxen liegt. Der optische Axenwinkel ist = 86°45′10″; der Brechungsexponent wurde zu γ = 1,6161 berechnet.

Ueber das *p-Xylidin* macht W. Schaumann (4) Mittheilung; Er erhielt es durch Nitriren und Reduciren des Mononitroparaxylols mittelst Eisenfeile und Essigsäure. Das Paraxylidin bildet eine bei 220 bis 221° siedende ölige, auf Wasser schwimmende farblose, später sich gelb färbende Flüssigkeit,

(1) Ann. Phys. [2] 5, 566. — (2) Ann. Phys. [2] 5, 572. — (3) Siehe oben. — (4) Ber. 1878, 1537.

die in heifsem Wasser ziemlich löslich ist. *Schwefelsaures p-Xylidin* erscheint in farblosen, harten, in Wasser ziemlich schwer löslichen Blättchen. Das *salzsaure Salz* bildet grofse glänzende Blätter von schwach rosenrother Farbe und ist leichter in Wasser löslich als ersteres. Bei 125 bis 130° entweicht daraus Wasser und es sublimiren weifse glänzende Nadeln. Das *salpetersaure Salz* bildet federförmig verwachsene, in Wasser schwierig lösliche Nadeln; das *oxalsaure Salz* stellt zu Büscheln gruppirte Prismen dar; beim Erhitzen sublimirt daraus *Oxal-p-xylidid* in feinen Nadeln, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei 125° schmelzen. *Acet-p-xylidid* schmilzt bei 138 bis 139° und bildet büschelförmig gruppirte Prismen. Durch Eintragen dieser Verbindung in 5 Thl. rauchende und 1 Thl. gewöhnliche Salpetersäure entsteht *Nitroacet-p-xylidid* als krystallinisches gelbes, bei 192° schmelzendes Pulver, welches in heifsem Wasser löslich ist.

N. F. Merrill (1) gelang es, das *Trimethylphenylammoniumjodür* durch Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas in *salzsaures Dimethylanilin* und *Jodmethyl* zu spalten. Der Siedepunkt des Dimethylanilins lag bei 191 bis 192°.

Chlornaphtylamin wurde von P. Seidler (2) aus Nitronaphtalin mit Zinn und Salzsäure dargestellt neben *Naphtylamin*. Dasselbe ist in Benzol wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus in farb- und geruchlosen, bei 98° schmelzenden Nadeln. Mit Säuren bildet es krystallisirende Salze; die *Acetylverbindung* krystallisirt in farblosen, bei 184° schmelzenden Nadeln, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

L. Landshoff (3) berichtet über *Methylderivate* des *α-Naphtylamins*, letzteres erhalten durch Reduction des Nitronaphtalins. Er leitet Chlormethyl in Naphtylamin, welches auf 150 bis 180 erwärmt ist und zieht nach Beendigung der Reaction das Product mit Aether aus; beim Schütteln der ätheri-

(1) J. pr. Chem. [2] **17**, 286. — (2) Ber. 1878, 1201. — (3) Ber. 1878, 638.

schen Lösung mit Schwefelsäure ging ein Körper aufser unangegriffenem Naphtylamin in diese über, der Säure eine rothe Farbe ertheilend. Die ätherische Lösung lieferte einen weifsen, in quadratischen Blättchen krystallisirenden, bei 111° schmelzenden Körper, *Dinaphtylamin* (1), der sich unzersetzt destilliren liefs. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, sehr verdünnten Säuren und concentrirter Salzsäure. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet er eine gelbe, später grün werdende Lösung. Eisenchlorid fällt die alkoholische Lösung hellgrün; die Krystalle des Dinaphtylamins sind häufig braun. Naphtylamin und salzsaures Naphtylamin liefern ebenfalls Dinaphtylamin; behufs Feststellung der Identität beider wurden die *Nitrosoverbindungen* dargestellt, welche genau gleiche Eigenschaften besafsen; in Wasser schwer löslich, ebenso in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Chloroform; das *Nitrosodinaphtylamin* $(C_{10}H_7)_2(NO)N$ bildet ein bei 260 bis 62° schmelzendes gelbes krystallinisches Pulver. Der Schwefelsäureauszug enthielt *Monomethylnaphtylamin*. Dieses stellt ein dunkelrothes Oel vor, welches leicht löslich ist in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Säuren. Eisenchlorid fällt es dunkelviolett. Das *Platinsalz* bildet eine grüne, 2 Mol. Krystallwasser enthaltende, krystallinische Verbindung. Essigsäureanhydrid verwandelt das Monomethylnaphtylamin in *Acetylmonomethylnaphtylamin*, ein aus Wasser in kleinen weifsen Prismen krystallisirender Körper, der bei 90 bis 91° schmilzt und in Wasser schwer, in Aether und Alkohol leicht löslich ist. — Es entstand bei der Einwirkung des Chlormethyls kein Dimethylnaphtylamin, hingegen bei der Anwendung von Jodmethyl. Das Reactionsproduct ging hier fast gänzlich in die Schwefelsäure beim Ausschütteln über und bildete ein bei 267° siedendes Oel, das *Dimethylnaphtylamin* $C_{10}H_7(CH_3)_2N$, dessen *Platinsalz* eine hellgelbe, in sternförmig gruppirten flachen Nadeln krystallisirende Verbindung vorstellt. Das Dimethylnaphtylamin selbst ist ein hellgelbes, stark lichtbrechendes Oel mit grüner Fluorescenz; der Geruch ähnelt dem des Petroleums; es ist in Aether, Alkohol und Säuren löslich. Eisen-

(1) JB. f. 1872, 632.

chlorid färbt es anfangs purpurroth, später violett. *Trimethylnaphtylammoniumjodid* erhielt Er daraus durch längeres Erhitzen mit Jodmethyl in geschlossenen Röhren; der Körper krystallisirt in großen, schwach gelblichgrün gefärbten platten Nadeln, die selbst in kaltem Wasser leicht mit grünlicher Farbe löslich sind. Bei 164° tritt Zersetzung ein in Jodmethyl und Dimethylnaphtylamin. Das *Trimethylnaphtylammoniumhydroxyd* wurde durch Schütteln einer wässerigen Lösung von Trimethylnaphtylammoniumjodid mit feuchtem Silberoxyd gewonnen; es bildet gut krystallisirende Salze, ist leicht zerfließlich und hat einen stark basischen Charakter.

Raphael Meldola (1) stellte *Acetnaphtalid* dar durch Behandeln von *Naphtylamin* mit *Eisessig*; aus dem Acetnaphtalin erhielt Er eine in weißen Schuppen krystallisirende Jodverbindung, die beim Behandeln mit Brom *Bromacetnaphtalid* bildete. Er erhielt auch diese Verbindung durch Einleiten von der erforderlichen Menge Brom in die abgekühlte Lösung von Acetnaphtalid in Eisessig. Das Product bildet Büschel von seideglänzenden Nadeln, die aus Alkohol krystallisiren. Durch weitere Einwirkung von Brom bei Gegenwart von etwas Jod entsteht *Dibromacetnaphtalid*, welches aus Benzol in weißen, seideglänzenden, faserigen Nadeln krystallisirt; sie sind leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Benzol und Aether und schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt bei 225°.

Ueber *aromatische Amine* (2) haben Nölting und Boasson (3) Ihre Untersuchungen fortgesetzt. — *Dimethyl-p-toluidin*. Sie erhielten dasselbe aus dem Rohproduct durch Destillation mit Wasserdämpfen und sodann nach Befreiung von einer beigemengten monosubstituirten Base als ein bei 208 bis 211° siedendes Oel. Das entsprechende *Orthoderivat* destillirte rein bei 183 bis 185° (4). Das *Platindoppelsalz* bildet kleine gelbe Blättchen. Die Base selbst stellt ein farbloses, schwach aroma-

(1) Ber. 1878, 1904. — (2) JB. f. 1877, 466. — (3) Monit. scientif. [3] 8, 429. — (4) Vgl. JB. f. 1872, 629.

tisch riechendes Oel dar. *Trimethyl-o-tolylammoniumchlorid* (1) krystallisirt in weifsen, in Wasser leicht löslichen Nadeln und bildet mit Platinchlorid ein schönes *Doppelsalz*. Dieselben erhielten durch trockene Destillation von *vierfach-methylirtem Rosanilin* ein bei 180 bis 300° übergehendes Oel; in den über 220° siedenden Theilen wiesen Sie Anilin, Toluidin und Mono-, sowie Dimethylderivate derselben nach. Das Hofmann'sche *Violett* lieferte viel Anilin und Toluidin, aufserdem secundäre Basen und wenig tertiäre.

E. Nölting und F. Reverdin (2) stellten sodann das *Monomethyl-o-toluidin* dar (3). Aus reinem Orthotoluidin, Methylalkohol und Salzsäure erhielten Sie ein Rohproduct, welches, mit Salzsäure und Wasser gemischt, nach und nach mit salpetrigsaurem Kali versetzt und mit Aether ausgeschüttelt wurde, wobei *Nitrosomethyl-o-tolylamin* aufgenommen wird. Durch Reduction mit Zink und Salzsäure entsteht daraus das reine Monomethylorthotoluidin, welches ein farbloses Oel von charakteristischem Geruch ist und bei 207 bis 208° siedet. Das *Platindoppelsalz* bildet kleine gelbliche Nadeln. Das *Acetylderivat* bildet ein allmählich erstarrendes Oel; in festem Zustande zeigt es bei 55 bis 56° schmelzende, gegen 260° siedende Blättchen. Durch Oxydation liefert die Base einen violettrothen Farbstoff.

H. Schmidt und G. Schultz (4) haben die *Amidoverbindungen* des *Diphenyls* studirt. Durch Behandeln von *Hydrazobenzol* mit Salzsäure erhielten Sie eine neue Base, welche in Wasser unlöslich ist, leicht löslich in Alkohol und daraus in langen, bei 45° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die bei 363° sieden. Ihre Zusammensetzung ist $C_{12}H_8(NH_2)_2$; die der bei 202° schmelzenden *Acetylverbindung* $C_{12}H_8(NH . C_2H_3O)_2$. Mit salpetriger Säure behandelt entsteht ein bei 156 bis 158° schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes *Diphenol*, welches mit Zink-

(1) JB. f. 1872, 629. — (2) Monit. scientif. [3] 9, 712; vgl. die vorige Abhandlung. — (3) Vgl. Hofmann, JB. f. 1863, 416; f. 1864, 431. — (4) Ber. 1878, 1754.

staub erhitzt *Diphenyl* bildet. Sie folgern daraus, dafs die Base ein *isomeres Benzidin* ist, welches bei der Darstellung nebenher entsteht und nennen die Base *δ-Diamidodiphenyl*.

C. O. Cech (1) hat Untersuchungen über die Addition der *Blausäure* an *Benzoylanilid* ausgeführt. Durch Hinzufügen von Kaliumcyanid zu einer Mischung von alkoholischem Benzaldehyd und Anilin erhielt Er unter Freiwerden von Blausäure ein braunes Oel, welches beim Behandeln mit Salzsäure erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff wird es in schneeweifsen, atlasglänzenden Nadeln erhalten, ist in Aether, Alkohol und heifsem Wasser löslich, geht mit Wasserdämpfen über, läfst sich sublimiren und schmilzt bei 82°. Cech betrachtet den Körper als ein Additionsproduct von Blausäure und Benzoylanilid und stellte behufs Feststellung Seiner Ansicht Versuche an, indem Er direct Blausäure in schmelzendes Benzoylanilid leitete sowie die Blausäure derart in statu nascendi einwirken liefs, dafs Er Benzoylanilid mit Kaliumcyanid und Salzsäure behandelte. In allen Fällen erhielt Er das oben beschriebene *Cyanhydrat des Benzoylanilids*, welches sich beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in Blausäure und Benzoylanilid spaltete.

R. Panebianco (2) hat das *Tribenzylamin* und einige seiner Derivate krystallographisch untersucht. Die freie Base krystallisirt monoklin, Achsenverhältnifs a : b : c = 1,22417 : 1 : 1,01301, Neigungswinkel η = 95°4′2″. Beobachtete Formen: (100), (001), (110), (120), (101), (10$\bar{1}$), ($\bar{1}$11), ($\bar{1}$22), beobachtete Combinationen (100), (001), (110), ($\bar{1}$11), (10$\bar{1}$), (101), ($\bar{1}$22). Gemessene Winkel: (00$\bar{1}$) : (100) 95°5′20″, (00$\bar{1}$) : (10$\bar{1}$) 41°36′25″, (00$\bar{1}$) : ($\bar{1}$0$\bar{1}$) 37°32′, (100) : (110) 50°41′ (110) : (120) 17°5′, (100) : (11$\bar{1}$) 62°33′50″; (11$\bar{1}$) : (12$\bar{2}$) 14°31′30″, (11$\bar{1}$) : (00$\bar{1}$) 54°31′40″, (11$\bar{1}$) : (110) 38°45′. Spaltbarkeit parallel (100). Ebene der optischen Achsen normal zu (010). *Tribenzylaminplatinchlorid* krystallisirt gleichfalls monoklin. a : b : c = 1,1588 : 1 : 1,6073.

(1) Ber. 1878, 246. — (2) Gazz. chim. ital. [8] 8, 854; Ber. 1878 2082 (Corresp.).

Neigungswinkel η = 105°43′. Beobachtete Formen : (100), (001), (111), ($\bar{1}$11), (110), (210), beobachtete Combinationen : (100), (001), (111), ($\bar{1}$11), (210). Gemessene Winkel : (100):(001) 74°17′, (111):(11$\bar{1}$) 50°56′, (111):(100) 47°35′, (100):(210) 29°9′, (210):(11$\bar{1}$) 35°40′. *Tribenzylaminchlorhydrat* ist hexagonal. Achsenwinkel 114°19′. Beobachtete Combinationen : (10$\bar{1}$), (100). Gemessene Winkel : (001):(100) 45°33′30″, (10$\bar{1}$):(0$\bar{1}$0) 59°59′, (10$\bar{1}$):(100) 67°5′30″, (10$\bar{1}$):(010) 89°58′20″. Es ist doppelbrechend, positiv. *Schwefels. Tribenzylamin* bildet in Wasser und Aether unlösliche, in Alkohol lösliche farblose Krystalle, welche bei 106 bis 107° schmelzen unter beginnender Zersetzung und monoklin sind. a : b : c = 0,88306 : 1 : 0,88038. Neigungswinkel η = 100°25′. Beobachtete Formen : (100), (001), (010), ($\bar{1}$11), (012). Beobachtete Combinationen : (100), (001), (010). Gemessene Winkel : (100):(001) 79°28′, (100):(11$\bar{1}$) 58°6′, (001):(11$\bar{1}$) 122°10′, (010):(11$\bar{1}$) 55°53′, (100):(01$\bar{2}$) 99°32′, (010):(01$\bar{2}$) 66°28′, (11$\bar{1}$):(01$\bar{2}$) 44°45′. Spaltbarkeit vollkommen, parallel (010). Es ist doppelbrechend negativ. *Tribenzylaminalaun* $Al(C_7H_7)_3NH(SO_4)_2$, 12 H_2O ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, schmilzt in seinem Krystallwasser bei ungefähr 110°, zersetzt sich bei circa 120° und krystallisirt im regulären System. Beobachtete Combinationen (111), (100). Spaltbarkeit leicht parallel (111). *Tribenzylaminnitrat* $(C_7H_7)_3NHNO_3$ löst sich wenig in Alkohol und ist in Wasser wie Aether unlöslich. Es schmilzt bei 120° unter Zersetzung und krystallisirt im rhombischen System : a : b : c = 2,49430 : 1 : 0,99784. Beobachtete Combinationen : (100), (010), (101), (111). Gemessene Winkel : (010):(111) 47°11′10″, (100):(111) 74°11′20″, (101):($\bar{1}$01) 43°42′, (100):($\bar{1}$01) 111°44′. Spaltbarkeit vollkommen, parallel (100). Die Krystalle sind optisch activ.

E. und O. Fischer (1) machen weitere Mittheilungen über

(1) Ann. Chem. 194, 242.

Triphenylmethan und *Rosanilin* (1). Sie besprechen den der Rosanilingruppe zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff, das *Triphenylmethan* und *dessen Derivate*, untersuchen ferner die verschiedenen *Rosaniline* und geben zum Schluſs theoretische Auseinandersetzungen über die *Constitution* derselben. Zur Darstellung des Triphenylmethans versetzen Sie ein Gemenge von 200 g Chloroform und 700 g trockenem Benzol mit Aluminiumchlorid, so daſs eine lebhafte Salzsäureentwicklung stattfindet. Später muſs schwach erwärmt werden und nach etwa 30 Stunden ist die Einwirkung vollendet. Die zwei gebildeten Schichten werden in Wasser gegossen und erwärmt; zwischen 200 und 300° geht wesentlich *Diphenylmethan* über; später kommt Triphenylmethan, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Sie erhielten 200 g reines Product. — Durch Eintragen von gepulvertem Triphenylmethan in gekühlte Salpetersäure (1,5 spec. Gewicht) erhielten Sie nach dem Fällen mit Wasser *Trinitrotriphenylmethan* (2), neben anderen öligen Nitroproducten. Durch Umkrystallisiren aus heiſsem Eisessig oder Benzol zeigt letzteres bei 206 bis 207° schmelzende Krystalle, die in kaltem Eisessig und Benzol sehr schwer löslich sind. Durch Oxydation dieses Körpers mit Chromsäure und Eisessig entsteht *Trinitrotriphenylcarbinol* $C_{19}H_{12}(NO_2)_3 . OH$, welches aus heiſsem Benzol in fast farblosen, bei 171 bis 172° schmelzenden Krystallen sich ausscheidet, die in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, leichter löslich in Benzol und Eisessig sind. Phosphorpentachlorid bildet mit Triphenylcarbinol *Triphenylmethanchlorid*, welches beim Destilliren über 360° ein farbloses, später erstarrendes Oel neben nicht flüchtigen Substanzen liefert. Durch Auskochen mit Alkohol erhält man aus dem Filtrat Triphenylmethan und als darin schwerer lösliche eine in farblosen feinen, bei 145 bis 146° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung: *Diphenylenphenylmethan*

(1) Ber. 1878, 195, 473, 612, 1079, 1598; vgl. JB. f. 1876, 720. — (2) Hemilian, JB. f. 1874, 442.

$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH \,.\, C_6H_5$. Zinkäthyl verwandelt in Benzollösung das Triphenylmethanchlorid in Triphenylmethan; getrocknetes Quecksilbercyanid bildet, mit Triphenylmethanchlorid auf 150 bis 170° erhitzt, *Triphenylacetonitril*, welches aus Ligroïn oder Eisessig sich in gut ausgebildeten, farblosen, dreiseitigen Prismen ausscheidet, die bei 127°,5 schmelzen und in heifsem Benzol und Eisessig leicht, n Ligroïn schwer löslich sind. Dieser Körper $(C_6H_5)_3C\,.\,C{\equiv}N$ verwandelt sich durch alkoholisches Kali in einen in farblosen Nadeln krystallisirenden, bei 210° schmelzenden indifferenten Körper, den Sie für ein *polymeres Nitril* halten. — Eisessig und rauchende Salzsäure verwandeln das Nitril in Ammoniak und *Triphenylessigsäure* $(C_6H_5)_3\,.\,C\,.\,COOH$, die in Alkohol und Ligroïn ziemlich leicht, weniger leicht in Eisessig löslich ist und sich aus letzterem Lösungsmittel in farblosen, compacten Krystallen, oder in feinen sechsseitigen Blättchen oder Prismen abscheidet. Die Säure erweicht bei 230°, ist aber erst gegen 260° geschmolzen. Ein daraus gewonnenes *Nitroproduct* löst sich in Alkalien mit brauner Farbe. Aus Benzhydrol und Toluol oder aus Tolylphenylcarbinol und Benzol erhielten Sie *Paratolyldiphenylmethan*, das bei 71° schmelzende feine farblose Prismen bildet. Der Kohlenwasserstoff ist leicht löslich in heifsem Alkohol, Holzgeist, Eisessig und Benzol, weniger leicht in Ligroïn; er destillirt über 360°. Oxydationsmittel bilden daraus ein Carbinol und eine Säure. Das oben erwähnte Tolylphenylcarbinol entsteht durch Reduction mit Natriumamalgam aus dem *Tolylphenylketon* und bildet, aus Ligroïn gereinigt, farblose, seideglänzende, concentrisch gruppirte, bei 52 bis 53° schmelzende Nadeln. — *Pararosanilin*, aus Paratoluidin erhalten, wird durch salpetrige Säure in *Diazopararosanilin* übergeführt, dessen *Chlorid* $C_{19}H_{13}ON_6Cl_3$ mit *Goldchlorid* ein in Wasser schwer lösliches gelbes krystallinisches *Doppelsalz* bildet. Wasser verwandelt das Chlorid beim Kochen in *Aurin* (1). Zink und Salzsäure verwandeln das Pararosanilin in *Paraleukanilin*, welches durch Salzsäure als *Hydrochlorat* gefällt wird und in farblosen feinen Tafeln

(1) JB. f. 1878, 416.

$C_{19}H_{19}N_3(HCl)_3 + H_2O$ krystallisirt. Die freie Base ist dem Leukanilin ähnlich. Sie wird durch salpetrige Säure in *Diazoparaleukanilin* verwandelt, dessen *Chlorid* schwer krystallisirt und den Lösungen eine grünblaue Farbe ertheilt. Wird Paraleukanilin in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung in kleinen Portionen mit salpetriger Säure behandelt, alsdann die rothe Lösung in siedenden Alkohol unter Umschütteln eingetragen, so erhält man eine dunkelrothe Flüssigkeit, die nach dem Neutralisiren ein Oel abschiedet, das bei der Destillation Triphenylmethan liefert; Diazoparaleukanilin wird also durch siedenden Alkohol in Triphenylmethan übergeführt. — Durch Lösen von *Trinitrotriphenylmethan* in Eisessig und Eintragen von Zinkstaub bis zum Verschwinden der rothen Farbe entsteht *Paraleukanilin*, durch Ammoniak fällbar und durch Oxydationsmittel in *Rosanilin* überführbar; leichter gelingt die Rosanilinbildung beim kurzen Erhitzen der freien Base mit einer syrupdicken Arsensäurelösung auf 130 bis 140°. *Salzs. Leukanilin* geht beim Erhitzen auf 150 bis 160° theilweise in *Fuchsin* über. — Trinitrotriphenylcarbinol wird durch Zinkstaub in schwach saurer alkoholischer Lösung fast momentan in Rosanilin umgewandelt, später entsteht Leukanilin. — Aus dem salzsauren Pararosanilin ist *Hydrocyanpararosanilin* $C_{20}H_{18}N_4$ leicht zu erhalten, welches in heifsem Alkohol schwer löslich ist und in farblosen, meist viereckigen schiefen Prismen krystallisirt. Das *salzs. Salz* zerfällt bei 180 bis 190° in Salzsäure, Blausäure und *Parafuchsin*. Salpetrige Säure verwandelt die Base in *Diazohydrocyanpararosanilin*, dessen *Chlorid* feine farblose Nadeln bildet, die sehr explosiv sind. Siedender Alkohol führt die Verbindung in complicirte Körper über. Aus dem Rosanilin, aus Orthotoluidin und Anilin erhalten, stellten Sie *Diazorosanilin* dar, dessen *Golddoppelsalz* ein hellgelber flockig-krystallinischer Niederschlag ist und die Zusammensetzung $C_{20}H_{13}N_6Cl_3$, $H_2O + 3\,AuCl_3$ besitzt. Beim Erhitzen verpufft es; beim Kochen mit Wasser entweicht aller Stickstoff als solcher. Das *Platindoppelsalz* hat die Formel:

$$(C_{20}H_{13}N_6Cl_3H_2O)_2 + 3\,PtCl_4 + 6\,H_2O.$$

Beim Kochen mit Wasser entweicht auch hier aller Stickstoff; der Rückstand enthält *Rosolsäure*. — Das *Golddoppelsalz* des *Diazohydrocyanrosanilins* bildet einen gelben flockigen Niederschlag der Formel $C_{20}H_{14}(CN)N_6Cl_3 + 3 AuCl_3$, aus dem durch Wasser nur 6 Atome Stickstoff frei werden. Das *schwefels. Salz* zersetzt sich mit kochendem Wasser in *Hydrocyanrosolsäure*. — Durch Einleiten von salpetriger Säure in salzs. Leukanilin entsteht *Diazoleukanilin*, dessen *Chlorid* eine hellgelbe klebrige Masse darstellt und mit *Goldchlorid* ein schwer lösliches *Doppelsalz* $C_{20}H_{15}N_6Cl_3 + 3 AuCl_3 + H_2O$ bildet. *Leukanilin* wird, wie Paraleukanilin in Triphenylmethan, durch gleiche Operationen vermittelst der Diazoverbindung, in *Tolyldiphenylmethan* übergeführt, welches, aus Methylalkohol umkrystallisirt, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Prismen bildet, die in Aether, Benzol, Ligroïn leicht, schwerer in kaltem Alkohol und Holzgeist löslich sind und unzersetzt über 360° sieden. Sie schmelzen bei 59 bis 59°,5. Der Kohlenwasserstoff scheidet sich anfangs meist ölig aus, später erstarrt er. — Mit Chromsäure in Eisessig oxydirt geht er in *Tolyldiphenylcarbinol* $C_{20}H_{18}O$ über, welches aus Ligroïn in sechsseitigen Prismen oder Tafeln krystallisirt, die bei 150° schmelzen und leicht in Aether, Benzol und Alkohol, schwieriger in Ligroïn löslich sind und unzersetzt sieden. Salpetersäure verwandelt den Kohlenwasserstoff in verschiedene Nitrokörper, von denen einer mit Zinkstaub und Eisessig Leukanilin resp. Rosanilin liefert. — Nach den gemachten Untersuchungen kommen Sie zu dem Schlufs, dafs das Paraleukanilin die *Triamido*verbindung des *Triphenylmethans* ist, in welcher die Amidogruppen auf die drei Benzolreste gleichmäfsig vertheilt sind. Das Pararosanilin steht zu der Leukoverbindung in derselben Beziehung wie das Triphenylcarbinol zu dem Kohlenwasserstoff. Das *Rosanilin* ist ein Triamidoderivat des Triphenylcarbinols. Sie geben dem *Pararosanilin* die Formel:

$$\begin{matrix} NH_2 . C_6H_4 \\ NH_2 . C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ NH \end{matrix} ,$$

dem *Leukanilin* die folgende :

$$\begin{matrix} NH_2 . C_6H_4 \\ NH_2 . C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ H \end{matrix} ;$$

dem *Diazorosanilin* :

$$\begin{matrix} ClN_2 . C_6H_4 \\ ClN_2 . C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4 . N_2Cl \\ OH \end{matrix} .$$

Zum Schlufs stellen Sie noch Betrachtungen über die Bildungsweise der verschiedenen Rosaniline und der Farbstoffderivate an und äufsern sich über die Formel und Constitution der *Rosolsäuren*; Sie geben der Verbindung $C_{20}H_{16}O_3$ den Namen Rosolsäure, der Verbindung $C_{19}H_{14}O_3$ den Namen *Aurin* (1). Letzteres kann, wenn auch nur auf indirectem Wege, in Triphenylmethan übergeführt werden und ist somit identisch mit dem Pararosanilin; die aus Diazopararosanilin entstehende Rosolsäure ist gleichfalls identisch mit Aurin, dem die Constitution:

$$\begin{matrix} (OH)C_6H_4 \\ (OH)C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ O \end{matrix}$$

zukommt. Die Rosolsäure ist, wie das Rosanilin, ein Derivat des Tolyldiphenylmethans.

C. Boettinger (2) erhielt eine Base von der Formel $C_{19}H_{18}N_2$ durch Erwärmen von *Benzalchlorid* mit *Anilin* und Abkühlen, sobald eine heftige Reaction eintrat. Sie stellt weifse Krystalle dar, die in Wasser nicht, in Alkohol und Aether hingegen löslich sind und bei 124 bis 125° schmelzen.

(1) Vgl. JB. f. 1877, 601. — (2) Ber. 1878, 276, 840.

Diazo- und Azoverbindungen (Indigo).

R. Schmitt und O. Mittenzwey (1) fanden, dafs *Diazosalicylsäure* von *Mercaptan* bei der Siedetemperatur des letzteren nicht angegriffen wird. Bei einer Temperatur indefs von 170° wurde neben Stickstoff Salicylsäure und *Aethyldisulfid* gebildet:

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\ O\!\!\longrightarrow\\ N{=}N\!\!\longrightarrow\end{cases} + 2\,C_2H_5SH = C_6H_4(OH)\,.\,COOH + N_2 + (C_2H_5S)_2.$$

In analoger Weise entstand Aethyldisulfid bei der Einwirkung von Aethylmercaptan auf salzs. *p-Diazophenol.*

Nach P. Griefs (2) entstehen bei der Einwirkung von *Diazosulfosäuren* auf *Phenole* gelbe, rothe oder violette Farbstoffe, die unter dem Namen *Poirrier'sches Orange Nr. I und II, Chrysoïn, Tropaeolin* (3), *Aechtroth, Roccellin* u. s. w. in den Handel kommen. Von diesen beschreibt Er einige von Ihm erhaltene typische Repräsentanten. — Zur Darstellung des *p-Azosulfoxylbenzol-Phenols*, $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}N_{[1]}{=}N_{[1]}\,.\,C_6H_4(OH)_{[4]}$, wird in eine Lösung von Phenol in der 10fachen Menge 10procentiger Kalilauge eine dem Phenol äquivalente Menge Paradiazobenzolsulfosäure (4) nach und nach unter Umrühren eingetragen. Die in Folge der Reaction sich tief gelbroth färbende Flüssigkeit wird kurze Zeit der Ruhe überlassen und hiernach in der Hitze mit Essigsäure übersättigt, worauf beim Erkalten eine reichliche Ausscheidung hellgelber Blättchen erfolgt, welche sich als das saure Kaliumsalz der darzustellenden Verbindung erweisen. Durch Abfiltriren werden die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge getrennt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit wenig Thierkohle gereinigt. Behufs Gewinnung der freien Säure aus dem Kaliumsalze wird dieses in seiner concentrirten wässerigen Lösung heifs mit sehr viel überschüssiger starker Salzsäure versetzt, wodurch die Säure sich krystallinisch abscheidet.

(1) J. pr. Chem. [2] 18, 192. — (2) Ber. 1878, 2191. — (3) JB. f. 1877, 503. — (4) JB. f. 1859, 468.

Durch Umkrystallisiren aus kochendem, wenig Salzsäure enthaltendem Wasser wird dieselbe gereinigt. Die Säure (1) ist leicht in Wasser und Alkohol, jedoch fast gar nicht in Aether und Salzsäure löslich und krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in gelbrothen Prismen mit stark violettem Flächenschimmer. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Entwickelung stechend riechender Dämpfe und Hinterlassung schwer verbrennbarer Kohle. Salpetersäure, selbst wenn dieselbe mit dem 3- bis 4fachen Volumen Wasser verdünnt ist, zersetzt sie beim Kochen und zwar unter Bildung von zunächst ölig sich abscheidenden, später zu gelben Krystallen erstarrenden Producten. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure liefert sie Sulfanilsäure und Paraamidophenol. — Mit Basen bildet sie saure und neutrale, meist gut krystallisirende Salze. Das *saure Kaliumsalz* $C_{12}H_9N_2SO_4K$ entsteht aufser in der oben bei der Darstellung angegebenen Weise auch durch Kochen einer concentrirten wässerigen Lösung der freien Säure mit Chlorkalium und bildet stark glänzende, gelbe, zarte, rhombische oder sechsseitige Blättchen, welche meist unvollkommen ausgebildet sind und sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser lösen. — Das *saure Barymsalz* $(C_{12}H_9N_2SO_4)_2Ba + 5H_2O$ wird durch Einwirkung von Chlorbaryum auf eine heifse wässerige Lösung der Säure erhalten und krystallisirt in rothgelben, mikroskopischen Täfelchen, die in Wasser, selbst in kochendem, schwer löslich sind. Das *neutrale Baryumsalz* $C_{12}H_8N_2SO_4Ba$ wird aus heifser, stark ammoniakalischer Lösung der Säure mit Chlorbaryum als ein orangefarbiger, aus kleinen Wärzchen bestehender Niederschlag gewonnen, der selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich ist. — Das *m-Azosulfoxylbenzolphenol*

$$C_6H_4(SO_3H)_{[3]}.N_{[1]}{=}N_{[1]}(C_6H_4(OH)_{[4]}$$

(1) Diese Verbindung ist nach Griefs (Ber. 1878, 2195) identisch mit der von Tschirvinsky (JB. f. 1873, 724) aus Phenoldiazobenzol und Schwefelsäure dargestellten *Monosulfoxyazobenzolsäure*.

entsteht, wenn man die aus Metaamidobenzolsulfosäure dargestellte *m-Diazobenzolsulfosäure* (1) auf eine alkalische Lösung von Phenol einwirken läfst. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und zwar in der Kälte und Wärme wenig verschieden, unlöslich in Aether und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in fünfseitigen langen schmalen violettschimmernden Blättchen. Von Zinn und Salzsäure wird sie in Metaamidobenzolsulfosäure (α-Amidophenylsulfosäure von Limpricht) und Paramidophenol verwandelt. — Das *saure Kaliumsalz* $C_{12}H_9N_2SO_4K$ krystallisirt in langen Nadeln, die in Wasser etwas leichter löslich sind, als das entsprechende Salz der vorhergehenden Verbindung. — *Azobenzolsulfoxylphenol* C_6H_5-N=$N_{[1]}$-$C_6H_3(SO_3H)_{[3]}(OH)_{[4]}$ wird durch Einwirkung von Salpetersäurediazobenzol auf eine äquivalente Menge Orthophenolsulfosäure in alkalischer Lösung erhalten. Die freie Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether dagegen so gut wie unlöslich. Aus einer concentrirten kalten wässerigen Lösung wird sie auf Zusatz von starker Salzsäure in zarten rhombischen, gelbroth glänzenden Blättchen abgeschieden, die sich beim Umrühren in mikroskopische Nädelchen verwandeln. Beim langsamen Verdunsten ihrer wässerigen Lösung erscheint sie mitunter in grofsen rhombischen kirschrothen Tafeln oder Säulen. Durch Zinn und Salzsäure entsteht daraus Anilin und die von Post (2) erhaltene Amidophenolsufosäure. — *p-Azosulfoxylbenzol - o - nitrophenol*, $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}N$=N-$C_6H_3(NO_2)_{[2]}(OH)_{[4]}$, entsteht aus Paradiazobenzolschwefelsäure und Orthonitrophenol und krystallisirt aus Alkohol, worin es schwer löslich ist, entweder in schönen gelben Nadeln, oder auch in wohlausgebildeten rhombischen oder sechsseitigen Blättchen. Von heifsem Wasser wird es ziemlich leicht aufgenommen und die heifse wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Beim Erhitzen der trockenen

(1) Dieselbe entsteht, wenn die von R. Schmitt aus Nitrobenzol gewonnene Amidobenzolsulfosäure mit salpetriger Säure behandelt wird. — (2) JB. f. 1874, 707.

Verbindung tritt starke Verpuffung ein. — *p-Azosulfoxybenzolresorcin*, $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}$-$N_{[1]}$=N-$C_6H_3(OH)_2$, wird als saures Kaliumsalz durch Essigsäure aus dem alkalischen Gemenge der beiden Componenten gefällt. Die aus diesem Salze durch viel starke Salzsäure in Freiheit gesetzte Substanz ist fast unlöslich in Aether, sehr schwer in Alkohol und kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich und krystallisirt in spitzen rhombischen, oft nadelförmig verlängerten Blättchen, die im auffallenden Lichte stahlblau, im durchfallenden rubinroth erscheinen. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird sie zersetzt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure entsteht Sulfanilsäure und Amidoresorcin. Ein von Witt (1) aus Resorcindiazobenzol (2) durch Behandeln mit Schwefelsäure erhaltener und als *Tropäolin R* bezeichneter Körper ist nach Griefs mit Parazosulfoxybenzolresorcin identisch. Das *saure Kaliumsalz* $C_{12}H_9N_2SO_5K$ krystallisirt in rothgelben, rhombischen oder sechsseitigen Blättchen, welche schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich sind. Aus seiner wässerigen Lösung wird es anfangs durch Salzsäure unverändert ausgefällt und erleidet erst bei einem grofsen Ueberschufs von starker Salzsäure Zersetzung. — Das *saure Baryumsalz* $(C_{12}H_9N_2SO_5)_2Ba$ krystallisirt mit $4^1/_2$ H_2O. — *m-Azosulfoxybenzolresorcin*, $C_6H_4(SO_3H)_{[3]}N_{[1]}$=$NC_6H_3(OH)_2$, krystallisirt in feinen gelbrothen Nadeln, die wie die vorige Verbindung unlöslich in Aether, aber etwas löslicher in Wasser sind. Mit Zinn und Salzsäure liefert es Metamidobenzolsulfosäure und Amidoresorcin. Das *saure Kaliumsalz* bildet hygroskopische, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht lösliche Nadeln. — *p-Azosulfoxylbenzolorcin*, $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}$-$N_{[1]}$=N-$C_7H_5(OH)_2$, bildet kleine gelbrothe Nadeln, die in heifsem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer löslich sind. — Das *saure Kaliumsalz* ist $C_{13}H_{11}N_2SO_5K$ + 2 H_2O zusammengesetzt. — *p-Azosulfoxybenzolsalicylsäure*,

(1) Privatmittheilung an Griefs: Ber. 1878, 2196. — (2) Baeyer und Jäger, JB. f. 1875, 696.

$C_6H_4(SO_3H)_{[4]}N_{[1]}=NC_6H_3(OH)_{[2]}(COOH)_{[1]}$, krystallisirt in schönen goldgelben Nadeln, die unlöslich in Aether, schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich sind. Das *saure Baryumsalz* $(C_{13}H_9N_2SO_6)_2Ba$, durch Einwirkung von Chlorbaryum auf eine heiße wässerige Lösung der freien Säure erhalten, bildet einen hellgelben, anfangs etwas schleimigen Niederschlag, der sich beim Kochen in stark glänzende, unregelmäßig sechsseitige Blättchen verwandelt. Dieselben sind sehr schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich. — *Azosulfoxylxylolresorcin*, $C_8H_8(SO_3H)N=NC_6H_3(OH)_2$, bildet feine gelbrothe Nadeln, die sich schwer in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol lösen; in Aether sind sie unlöslich. — *p-Azosulfoxylbenzol-α-Naphtol*, $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}N_{[1]}=N\text{-}\alpha\text{-}C_{10}H_6(OH)$, entsteht aus Paradiazobenzolsulfosäure und α-Naphtol und kommt als *Poirrier's-Orange Nr. I* in den Handel. Das von Demselben dargestellte *Orange II* ist *Parazosulfoxylbenzol-β-Naphtol.* — *m-Azosulfoxybenzol-α-Naphtol*, $C_6H_4(SO_3H)_{[3]}N_{[1]}=\alpha\text{-}N.C_{10}H_6(OH)$ wird, aus seiner orangefarbigen wässerigen Lösung durch Salzsäure abgeschieden, in sehr kleinen schwarzgrünen Blättchen erhalten, welche zerrieben im auffallenden Lichte goldgrün, im durchfallenden violett erscheinen. Es ist unlöslich in Aether, schwer in kaltem Wasser und kaltem Alkohol löslich, leichter in diesen beiden Lösungsmitteln beim Erwärmen. — *m-Azosulfoxylbenzol-β-Naphtol*, $C_6H_4(SO_3H)_{[3]}N_{[1]}=\beta\text{-}N\text{-}C_{10}H_6(OH)$, scheidet sich beim Versetzen seiner Lösungen zunächst als braunes Oel ab, das erst nach einiger Zeit zu freien Nadeln erstarrt. Es ist sehr schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in Wasser und Alkohol. Beim Zerreiben erscheint es im auffallenden Lichte goldgrün, im durchfallenden roth. — Das *saure Baryumsalz*, $(C_{16}H_{11}N_2SO_4)_2Ba + 5H_2O$, durch Behandeln der heißen Lösung der freien Säure mit Chlorbaryum erhalten, krystallisirt in Form gelbrother, goldglänzender Schuppen, die in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich sind. — *Azobenzol-β-Sulfoxylnaphtol* (1), $C_6H_5N=\beta\text{-}NC_{10}H_5(SO_3H(OH)$, wird durch

(1) Die entsprechende α-Verbindung wurde von A. W. Hofmann dargestellt; JB. f. 1877, 863.

Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf eine alkalische Lösung von β-Naphtolsulfosäure erhalten und krystallisirt in rothbraunen Nädelchen von goldgrünem Flächenschimmer, welche in Wasser und Alkohol ziemlich löslich sind. Das *saure Baryumsalz* $(C_{16}H_{11}N_2SO_4)_2Ba$ scheidet sich beim Versetzen einer verdünnten heifsen wässerigen Lösung der Säure mit Chlorbaryum in sehr kleinen, aus mikroskopischen Blättchen zusammengesetzten gelbrothen Wärzchen ab, deren Löslichkeit selbst in heifsem Wasser äufserst gering ist. — *p-Sulfoxylbenzol-β-Naphtolsulfosäure*, $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}N_{[1]}$=β-$NC_{10}H_5(SO_3H(OH)$, entsteht, wenn das Baryumsalz Poirrier's Orange II (s. oben) mit einer quantitativen Menge Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat eingedampft wird, als eine gelbrothe krystallinische Masse, die in Alkohol und Wasser in jedem Verhältnisse löslich ist. Das *saure Baryumsalz*, $C_{16}H_{10}N_2S_2O_7Ba + 7^1/_2 H_2O$, krystallisirt in tief orangerothen, mikroskopischen Nadeln, welche sich sehr schwer in kaltem und schwer in heifsem Wasser lösen. — *Azonaphtalinsulfoxyl-β-Naphtol*, $C_{10}H_6(SO_3H)N$=β-$NC_{10}H_6(OH)$, entsteht, wie zuerst Caro gefunden, bei der Einwirkung von Diazonaphtionsäure (1) auf β-Naphtol und wird als *Aechtroth* in den Handel gebracht. Es ist in Alkohol mit blutrother Farbe sehr leicht löslich und scheidet sich aus der zum Kochen erhitzten Lösung auf Zusatz von Salzsäure in kleinen rothbraunen Nädelchen aus, die beim Zerreiben ein blutrothes Pulver liefern; es ist schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich, fast nicht in Aether; es ist geschmacklos und zersetzt sich beim Erhitzen in einer Probirröhre unter Hinterlassung einer sehr schwer verbrennlichen Kohle. — Das *saure Baryumsalz*, $(C_{20}H_{13}N_2SO_4)_2Ba$, wird beim Versetzen der ziemlich concentrirten heifsen wässerigen Lösung der freien Säure mit Chlorbaryum als braunrother, aus mikroskopischen Nädelchen bestehender Niederschlag erhalten. — *Azosulfobenzoësäure-α-Oxynaphtoësäure*, $(C_6H_3(SO_3H)COOH$=α-$N . C_{10}H_5(OH)COOH$, ent-

(1) Vgl. Clève, JB. f. 1876, 676.

steht durch Einwirkung von Diazosulfobenzoësäure auf eine alkalische Lösung von α-Oxynaphtoësäure (1). Sie krystallisirt in mikroskopischen Nadeln oder Blättchen von brauner Farbe und mit bronzefarbigem Flächenschimmer, die sich in heifsem Wasser schwer und sehr schwer in kaltem Wasser lösen. — *Azodibromsulfoxylbenzoldioxynaphtalin*, $C_6H_2Br_2(SO_3H)N=NC_{10}H_5(OH)_2$, entsteht durch Einwirkung von Diazobrombenzolsulfosäure auf Dioxynaphtalin. Aus kochendem Wasser, worin dasselbe ziemlich leicht mit gelber Farbe löslich ist, wird es auf Zusatz von Salzsäure in violettbraunen mikroskopischen Nädelchen abgeschieden.

W. Zorn (2) bezeichnet mit dem Namen *Diazoäthoxan* eine Verbindung von der Formel $C_4H_{10}N_2O_2$, welche Er bei der Einwirkung von Jodäthyl (5 g) in absolutem Aether gelöst auf Nitrosylsilber AgNO (5 g), das mit Sand gemengt war, erhielt. Nach mehrstündigem Stehen unter Kühlung wird der Aether von dem Filtrat durch einen Strom trockener Kohlensäure verdunstet und die zurückbleibende Flüssigkeit nach dem Waschen mit Wasser rasch mit entwässertem Kupfervitriol getrocknet. Das so vollkommen rein erhaltene Diazoäthoxan ist eine farblose, in Wasser unlösliche, auf demselben schwimmende Flüssigkeit von eigenthümlichem haftendem, nicht unangenehmem ätherischem Geruch und vollkommen neutraler Reaction, die weder in Salzsäure noch in Natronlauge löslich ist und sich durch ihre grofse Explosionsfähigkeit bei Temperaturerhöhungen (so in einem Falle bei 45°) und durch Schlag auszeichnet. Ihre Dampfdichte wurde im Schwefelkohlenstoffdampf (47°) = 4,14, im Essigsäuremethylätherdampf (55°) = 3,94, im Chloroformdampf (61°) = 3,06 gefunden. Bei letzterem Versuche war schon deutlich Zersetzung wahrnehmbar. Gegen wässerige Kalilauge verhält sich die Substanz völlig indifferent, bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure, Zinn und Eisessig oder mit Natriumamalgam liefert sie neben wenig Aminsalz nur Stickstoff und

(1) Eller, JB. f. 1868, 572. — (2) Ber. 1878, 1630.

Alkohol, mit Wasser wird sie langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 40⁰ und höher angegriffen, unter Freiwerden von Stickstoff und Bildung von Alkohol und Aldehyd. [$(C_2H_5)_2N_2O_2 + H_2O = N_2 + CH_3COH + C_2H_5OH + H_2O$.] Aus diesen Reactionen schliefst Zorn, dafs der Körper weder eine Nitrosoverbindung, noch ein Untersalpetrigsäureäther, sondern eine *Diazoverbindung der Fettreihe* ist und dafs ihm die Constitution C_2H_5-O-N=N-O-C_2H_5 zukommen mufs.

E. Fischer (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Hydrazinverbindungen* fortgesetzt, *Diäthylhydrazin*, $(C_2H_5)_2N$-NH_2, durch Reduction von *Diäthylnitrosamin* mit Zinkstaub und Essigsäure dargestellt und näher untersucht. Durch Destillation der vom Zinkstaub abfiltrirten und mit Kali übersättigten Flüssigkeit wird die freie Base in verdünnter wässeriger Lösung erhalten. Sie ist jedoch noch von *Ammoniak* und *Diäthylamin* begleitet, deren gleichzeitige Bildung bei der Reduction des Nitrosamins nicht zu vermeiden ist :

1) $(C_2H_5)_2N\text{-}NO + 2\,H_2 = (C_2H_5)_2N\text{-}NH_2 + H_2O$;

2) $(C_2H_5)_2N\text{-}NO + 3\,H_2 = (C_2H_5)_2NH + NH_3 + H_2O$.

Zur Entfernung des Ammoniaks wird das Destillat mit Salzsäure neutralisirt und zur Syrupconsistenz eingedampft; der Salmiak scheidet sich alsdann in der Kälte fast vollständig ab und kann von den zerfliefslichen Salzen der beiden Basen leicht getrennt werden. Aus dem Filtrat wird durch Zusatz von festem Aetzkali und geglühter Potasche ein Gemenge von Diäthylamin und Diäthylhydrazin als leichtes, fast farbloses Oel gewonnen. Um hieraus die letztere Base abzuscheiden, wird das Gemenge mit einer berechneten Menge Jodäthyl am Rückflufskühler erwärmt, sodann nach Ausfällen des überschüssigen Jodäthyls mit Wasser und Extraction mit Aether die wässerige Lösung mit Kali versetzt und destillirt. Hierbei geht Triäthylamin über, während das nicht flüchtige *Triäthylazoniumjodid*, $(C_2H_5)_2N_2H_2 . C_2H_5J$,

(1) Ber. 1878, 2206. — (2) JB. f. 1875, 703, 705; f. 1876, 728, 730, 734; f. 1877, 494.

zurückbleibt. Diese Verbindung bildet nach dem Ausfällen des Destillationsrückstandes mit concentrirter Kalilauge ein farbloses Oel, das bald erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann. Sie ist leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol und krystallisirt in feinen weifsen Nadeln; in concentrirten Alkalien ist sie fast unlöslich, mit *Platinchlorid* bildet sie ein schwer lösliches Doppelsalz. Durch Silberoxyd wird sie glatt in das alkalisch reagirende, in Wasser leicht lösliche *Hydroxyd* verwandelt. Letzteres zerfällt in der Wärme in Wasser, *Aethylen* und *Diäthylhydrazin*. Diese Zersetzung erfolgt bereits langsam beim Kochen der verdünnten wässerigen Lösung. Um gröfsere Mengen der Hydrazinbase darzustellen, dampft man die wässerige Lösung des Hydroxyds im Oelbade ein und läfst die Temperatur des Bades zum Schlufs auf 140 bis 150° steigen. Durch Condensation der übergehenden Dämpfe erhält man eine wässerige Lösung des Hydrazins, welche mit Salzsäure eingedampft und schliefslich mit Kali zersetzt wird. Die als farbloses Oel abgeschiedene Base mufs zur vollständigen Entwässerung wiederholt über Aetzkali getrocknet und destillirt werden. Die Base bildet eine leicht bewegliche, ammoniakalisch riechende farblose Flüssigkeit, welche leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in concentrirten Alkalien löslich ist und bei 74 bis 78° zu sieden scheint (das von E. Fischer erhaltene Präparat enthielt noch etwas Triäthylamin). Die Salze der Base mit den Mineralsäuren sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; das Hydrochlorat zerfliefst an feuchter Luft. Das pikrinsaure Salz ist in Wasser etwas schwieriger löslich und krystallisirt aus der warmen Lösung in feinen gelben Nadeln; beim Kochen der wässerigen Lösung zersetzt es sich unter Stickstoffentwickelung. Durch Einwirkung von cyansaurem Kalium auf die neutralen Salze der Base entsteht ein *Harnstoff* von der Formel $(C_2H_5)_2N\text{-}NH.CO.NH_2$; derselbe ist in Wasser leicht löslich, läfst sich aber aus der mit Kali stark übersättigten Lösung mit Aether extrahiren und krystallisirt in grofsen dünnen Tafeln; mit Platinchlorid bildet er ein aus Alkohol in feinen gelben Nadeln krystallisirendes Salz von der Formel $[(C_2H_5)_2N_2H$.

CO . $NH_2]_2PtCl_6$. Beim längeren Kochen mit Alkalien zerfällt er in Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylhydrazin; salpetrige Säure verwandelt ihn in ein öliges unbeständiges *Nitrosoderivat*. — Von Fehling'scher Lösung wird die Base in der Wärme zersetzt und in Diäthylamin, Stickstoff und Wasser verwandelt: $[2(C_2H_5)_2N\text{-}NH_2 + O = 2(C_2H_5)_2NH + H_2O + N_2]$. — Versetzt man die kalte wässerige Lösung des Hydrazins (am besten des Rohproducts) allmählich mit gelbem Quecksilberoxyd, bis dieses nicht mehr reducirt wird, so trübt sich die Flüssigkeit durch Abscheidung eines Oeles, welches beim Umschütteln gröfstentheils von der porösen Masse der Quecksilberverbindungen aufgenommen wird und letzteren durch Alkohol wieder entzogen werden kann. Aus der alkoholischen Lösung mit Wasser gefällt und sodann mit Chlorcalcium getrocknet bildet das so erhaltene *Tetraäthyltetrazon* $(C_2H_5)_4N_4$ ein schwachgelbes, in Wasser schwer lösliches Oel, das bei — 17° nicht erstarrt und selbst im luftleeren Raume nicht flüchtig ist; im Capillarrohr auf 135 bis 140° erhitzt zersetzt es sich langsam unter Gasentwicklung, in gröfserer Menge rasch auf höhere Temperatur erwärmt, verpufft es schwach und zerfällt dabei in Stickstoff, Diäthylamin und eine stechend riechende, nicht näher untersuchte Substanz. Von verdünnten Säuren wird es in der Kälte leicht gelöst und durch Alkalien unverändert wieder abgeschieden. — Das *Platindoppelsalz*, $[(C_2H_5)_4N_4]_2PtCl_6$, scheidet sich aus nicht zu verdünnter alkoholischer Lösung in goldgelben langen Nadeln ab; von Wasser wird das Salz in der Kälte unverändert gelöst, beim Kochen entweicht die Hälfte des Stickstoffs der Verbindung in Gasform und es wird *Diäthylamin* sowie *Aldehyd* gebildet. Dieselben Producte entstehen neben einer stechend riechenden, nicht näher untersuchten Substanz beim gelinden Erwärmen des Tetrazons mit Mineralsäuren. Fischer leitet für das letztere daher die Formel $(C_2H_5)_2{=}N\text{-}N{=}N\text{-}N{=}(C_2H_5)_2$ ab und weist auf die Beziehung zu dem von Zorn entdeckten Diazoäthoxan (vgl. diesen JB. S. 489) hin. — Mit *Quecksilberchlorid* vereinigt sich das Tetraäthyltetrazon zu einer weifsen krystallinischen, schwer löslichen Masse von der Formel $(C_2H_5)_4N_4HgCl_2$; von

Silbersalzen wird es sehr leicht oxydirt; schüttelt man eine kalte Emulsion (?) der Base mit Silbernitrat, so erfolgt fast momentan Gasentwicklung und Bildung eines Silberspiegels. Von Silberoxyd wird dasselbe erst in der Wärme angegriffen. Mit Jod bildet das Tetrazon eine ölige explosive Verbindung; dieselbe scheidet sich beim Schütteln einer Lösung von Jod in Jodkalium mit kleinen Mengen der Base als dunkelgefärbtes Oel ab, welches schon beim gelinden Erwärmen auf Wasser verpufft. — Salpetrige Säure zersetzt die Hydrazinbase in der Kälte vollkommen in Stickoxydul und *Diäthylamin*; nebenbei entsteht eine geringe Menge von Tetraäthyltetrazon : $(C_2H_5)_2N\text{-}NH_2 + HNO_2 = (C_2H_5)_2NH + N_2O + H_2O$.

W. Ehrhardt und E. Fischer (1) konnten einige Körper aus dem Gemenge von Basen isoliren, welches neben Phenyldiäthylhydrazoniumbromid (2) bei der Behandlung von 1 Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. Bromäthyl entsteht. Die Trennungsmethode beruht auf dem verschiedenen Verhalten der substituirten Hydrazine gegen Oxydationsmittel, speciell gegen Quecksilberoxyd. Während die primären Basen hierdurch unter Stickstoffentwickelung vollständige Zersetzung erleiden, liefern die unsymmetrischen secundären indifferente Tetrazonverbindungen, die symmetrischen secundären Azokörper; die tertiären endlich bleiben unverändert. Bei Anwendung dieser Methode auf das Reactionsproduct von Phenylhydrazin und Bromäthyl erhielten Sie folgende Resultate. Durch Lösen des Gemenges der bromwasserstoffs. Salze in Wasser, Ausfällen der Basen mit Alkalien und Extrahiren mit Aether wurde nach dem Entfernen des Aethers ein Product erhalten, aus dem zunächst mit concentrirter Salzsäure der größte Theil des unverändert gebliebenen Phenylhydrazins als festes salzs. Salz ausgeschieden und durch Filtration gewonnen wurde. Aus dem Filtrat wurden nach Zusatz von Alkali und Lösen der abgeschiedenen Basen in Aether zuerst noch die letzten Antheile von Phenylhydrazin durch Be-

(1) Ber 1878, 613. — (2) JB. f. 1876, 782; f. 1877, 495.

handeln mit gelbem Quecksilberoxyd entfernt, sodann wurde die ätherische Lösung durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure von etwas Anilin, Monoäthylanilin und einer noch nicht näher untersuchten tertiären Hydrazinbase befreit. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb ein dunkler öliger Rückstand, welcher aus *Diäthyldiphenyltetrazon* (1) und einem nicht erstarrenden öligen Körper bestand. Durch Destillation des letzteren mit Wasserdampf konnte ein hellgelbes, intensiv nach Cyanphenyl riechendes Oel erhalten werden, das zum gröfsten Theil als *Azophenyläthyl* $C_6H_5N{=}N . C_2H_5$ sich erwies. Diese Verbindung ist bei gewöhnlichem Druck unzersetzt flüchtig; gegen verdünnte Säuren verhält sie sich indifferent, von concentrirter Salzsäure wird sie in der Kälte leicht und ohne Veränderung gelöst, beim Erhitzen dagegen vollständig zersetzt. Mit Jod verbindet sie sich aufserordentlich leicht; versetzt man eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit einer ausreichenden Menge des Azokörpers, so wird dieselbe sofort entfärbt und es scheidet sich eine *Verbindung* beider Substanzen als schweres, dunkles, nicht krystallisirendes Oel ab. Von Fehling'scher Lösung wird dieselbe auch in der Siedehitze nicht verändert, dagegen durch Reductionsmittel, Zinkstaub und Essigsäure, oder Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung glatt in eine Hydrazinbase verwandelt, welcher wahrscheinlich die Formel $C_6H_5NH . NH . C_2H_5$ zukommt. Letztere destillirt unzersetzt, reducirt Fehling'sche Lösung in gelinder Wärme, bildet sehr leicht lösliche Salze und wird durch Quecksilberoxyd glatt in den Azokörper zurückverwandelt.

Nach R. Schmitt (2) liefert Chlorkalk und salzsaures Anilin Zersetzungsproducte, welche kein *Azobenzol* enthalten. Letzteres kann jedoch in einer Menge erhalten werden, welche ein Drittel des angewandten Anilins ausmacht, wenn man Chlorkalk (der auf 2 Mol. Anilin 4 Atome wirksames Chlor enthält)

(1) Vgl. Dimethyldiphenyltetrazon, JB. f. 1877, 501. — (2) J. pr. Chem. [2] **18**, 195.

mit Chloroform zu einem dünnen Brei anrührt und diesem eine Lösung von Anilin in Chloroform unter Umschütteln zumischt. Im Ganzen werden von dem Anilin 4 Volume Chloroform genommen. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms wird aus dem braunrothen Rückstand das Azobenzol mit den Wasserdämpfen übergetrieben. — Daneben entsteht zu zwei Drittel des Anilins ein braunschwarzer amorpher Körper, der sich in Alkohol, besonders wenn derselbe salzsäurehaltig ist, leicht mit tiefvioletter Farbe löst.

A. Claus und J. Moser (1) erhielten *m-Azosulfobenzolsäure (m-Azobenzolsulfonsäure, α-Azobenzolsulfonsäure)* :

$$\begin{matrix} SO_3H & & SO_3H \\ C_6H_4\diagdown_N & = & {}_N\diagup C_6H_4 \end{matrix}$$

durch Reduction von Metanitrobenzolsulfonsäure, am besten in Form ihres Barytsalzes, mit Natriumamalgam. Durch Zusatz von Essigsäure zu dem Reactionsproduct scheidet sich nach genügender Concentration der Flüssigkeit der azobenzolsulfonsaure Baryt als gelbes Krystallpulver aus. Die hieraus mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Säure bildet feine glänzende gelbe Nadeln, die leicht in Wasser und Alkohol, nicht löslich in Aether sind. — Durch Destillation der Salze der Azosulfobenzolsäure für sich entsteht neben Azophenylen ein schwefelhaltiger Körper (*Azobenzolsulfhydrat*?), welcher mit Quecksilberchlorid eine in Alkohol lösliche krystallisirende Quecksilberverbindung liefert. Durch Erhitzen der Salze mit Fünffach-Chlorphosphor entsteht ein bei 145° (siehe den folgenden Artikel) schmelzendes *Chlorid*, das aus Aether in prachtvoll glänzenden rothgelben Krystallblättchen anschiefst.

Nach H. Limpricht und Mahrenholtz (2) entsteht *m-Azobenzolsulfonsäure* (vgl. den obigen Artikel) durch Behandeln von metanitrobenzolsulfonsaurem Natrium mit Natriumamalgam bis zu reichlicher Wasserstoffentwicklung und Trennung der nach dem Eindampfen der Lösung abgeschiedenen

(1) Ber. 1878, 762. — (2) Ber. 1878, 1046.

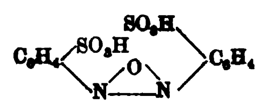
Krystalle von kohlensaurem und azobenzolsulfonsaurem Natrium durch Auslesen und Umkrystallisiren. Bequemer ist es jedoch, in einer Schale nitrobenzolsulfonsaures Kalium mit Kalilauge zu mischen und unter Erwärmen und Umrühren Zinkstaub einzutragen, bis sich reichlich Wasserstoff entwickelt. Nach dem Abfiltriren wird möglichst eingedampft und das in gelben Nadeln oder solideren Krystallen anschiefsende *Kaliumsalz* durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene freie Säure krystallisirt in schwach gelblichen monoklinen, an den Enden mit Pyramiden versehenen Prismen, die ziemlich schwer in Wasser und noch schwerer in Alkohol löslich sind. Ihre Salze sind gelb bis dunkelroth gefärbt. Das *Natriumsalz* $C_{12}H_8N_2(SO_3Na)_2 + 3^1/_2 H_2O$ bildet schöne monokline, in Wasser leicht lösliche Krystalle, das *Ammoniumsalz* $C_{12}H_8N_2(SO_3NH_4)_2 + 2 H_2O$ grofse dunkelrothe monokline Tafeln. Das *Baryumsalz* $C_{12}H_8N_2(SO_3)_2Ba + 5 H_2O$ krystallisirt in ziemlich leicht löslichen Tafeln, das *Bleisalz* $C_{12}H_8N_2(SO_3)_2Pb + 4^1/_2 H_2O$ in ziemlich leicht löslichen kurzen Säulen. Das *Chlorid* $C_{12}H_8N_2(SO_2Cl)_2$ bildet sich leicht und krystallisirt aus Aether in sehr schönen rubinrothen, bei 166 bis 167° schmelzenden Nadeln (vgl. oben A. Claus und J. Moser). Hieraus entsteht mit Ammoniak das in Wasser und Alkohol ziemlich schwer lösliche, in gelben Nadeln krystallisirende *Amid* $C_{12}H_8N_2(SO_2NH_2)_2$, das über 260° schmilzt. — Durch Reductionsmittel wird die Azobenzolsulfonsäure in *Hydrazobenzolsulfonsäure* (1) $C_6H_4<^{SO_3H}_{NH} \quad ^{SO_3H}_{NH}>C_6H_4$ übergeführt. Es eignet sich hierzu entweder Eisenvitriol oder Zinkstaub in alkalischer Lösung. Einfacher ist es jedoch, das Natriumsalz in wenig Wasser zu lösen und mit Zinnchlorür auf dem Wasserbade zu erwärmen,

(1) Die Darstellungsmethoden und die Eigenschaften der Säure, namentlich auch ihr Verhalten zu salpetriger Säure, scheinen dafür zu sprechen, dafs die Verbindung keine Hydrazobenzolsulfosäure ist, sondern eine hieraus durch molekulare Umlagerung entstandene Diamidodiphenyldisulfosäure (vgl. auch P. Griefs, JB. f. 1870, 749).

dann den gebildeten Niederschlag mit Soda zu behandeln und das Filtrat davon mit Salzsäure zu versetzen. Die nach einiger Zeit abgeschiedene Hydrazosäure wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Die freie Säure krystallisirt in schönen weifsen Prismen mit $3^1/_2\,H_2O$, die schwer in Wasser und noch schwerer in Alkohol löslich sind. Durch Erhitzen mit Zinnchlorür oder Jodwasserstoff wird sie nicht verändert. Wird in die mit Wasser zu einem Brei angerührte Säure salpetrige Säure eingeleitet, so erfolgt Lösung. Bei Zusatz von Alkohol zu derselben werden dann weifse Nadeln abgeschieden, die auf dem Platinblech verknistern und mit Wasser erhitzt reichlich Stickgas entwickeln. — Das *Kaliumsalz* $C_{12}H_8(NH)_2(SO_3K)_2 + 1^1/_2\,H_2O$ bildet leicht lösliche weifse monokline Prismen, das *Baryumsalz* $C_{12}H_8(NH)_2(SO_3)_2Ba + 4\,H_2O$ leicht lösliche Tafeln, das *Bleisalz* $C_{12}H_8(NH)_2(SO_3)_2Pb + 4\,H_2O$ schwach röthlich gefärbte rhombische Krystalle, die ziemlich schwer löslich in Wasser sind. Ein Chlorür konnte nicht erhalten werden. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 200 bis 210° liefert die Hydrazosulfobenzolsäure neben Schwefelsäure eine *Hydrazobenzolmonosulfosäure* $C_{12}H_9(NH)_2SO_3H + 2^1/_2\,H_2O$, welche aus dem Barytsalz mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt bei dem Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure in schwach gelblich gefärbten, in Wasser leicht löslichen Krystallen erhalten werden; aus Alkohol schiefst sie in schönen gelben Nadeln an. Das *Kaliumsalz* $C_{12}H_9(NH)_2SO_3K + 4\,H_2O$ und das *Baryumsalz* $[C_{12}H_9(NH)_2SO_3]_2Ba + 4\,H_2O$ sind leicht lösliche Blätter, das *Bleisalz* $[C_{12}H_9(NH)_2SO_3]_2Pb + 3\,H_2O$ leicht lösliche rothe Nadeln. Das *Chlorür* $C_{12}H_9(NH)_2SO_2Cl$ krystallisirt aus Aether in gelben, über 240° schmelzenden Blättchen.

H. Limpricht und Brunnemann (1) haben die *m-Azoxybenzolsulfosäure* (*Metaazoxysulfobenzolsäure*) :

(1) Ber. 1878, 1044.



durch Eindampfen von metanitrobenzolsulfosaurem Kalium mit alkoholischem Kali und mehrstündiges Erhitzen des Rückstandes auf 120⁰ im Oelbade erhalten und näher untersucht. Das Product wird in wenig Wasser gelöst und die nach einiger Zeit abgeschiedene krystallinische Masse von azoxybenzolsulfosaurem Kalium durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure abgeschiedene freie Säure bildet kleine gelbe, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Nadeln. Ihre Salze sind gelb gefärbt. Mit Zinnchlorür liefert sie die S. 496 beschriebene Hydrazobenzolsulfosäure (meta-). — Das *Kaliumsalz* $C_{12}H_8(N_2O)(SO_3K)_2 + 4H_2O$ bildet leicht lösliche Nadeln, das *Ammoniumsalz* $C_{12}H_8(N_2O)(SO_3NH_4)_2 + 2^1/_2 H_2O$ gut ausgebildete schief rhombische Säulen. Das *Baryumsalz* $C_{12}H_8(N_2O)(SO_3)_2Ba + H_2O$ krystallisirt in schwer löslichen kleinen rhombischen Prismen, das *Calciumsalz* $C_{12}H_8(N_2O)(SO_3)_2Ca + 3^1/_2 H_2O$ und das *Bleisalz* $C_{12}H_8(N_2O)(SO_3)_2Pb + H_2O$ in ziemlich schwer löslichen Nadeln. — Das leicht entstehende *Chlorür* $C_{12}H_8(N_2O)(SO_2Cl)_2$ wird aus Toluol in gelbrothen, schiefrhombischen, bei 138⁰ schmelzenden Säulen erhalten.

P. Weselsky und R. Benedikt (1) fanden, dafs bei der Einwirkung von *schmelzendem Aetzkali auf o- und p-Nitrophenol* die entsprechenden *Azophenole* (2) gebildet werden. Mit *m-Nitrophenol* (3) gelang diese Reaction nicht. — Zur Darstellung des *o-Azophenols* werden 5 g des Nitrophenols in

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 773; Ber. 1878, 398. — (2) Jäger, JB. f. 1875, 699. — (3) Zur Darstellung desselben lösen Sie 1 Mol. Nitranilin in 1 Mol. stark verdünnter Schwefelsäure, kühlen ab, versetzen mit 1 Mol. Kaliumnitrit in wässeriger Lösung, säuern mit Schwefelsäure an und kochen. Nach dem Erkalten wird von einem Harz abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausgezogen. Die Ausbeute beträgt 30 Proc. vom Nitranilin. Vgl. A. Bantlin, Nitrophenol in diesem Bericht.

die 4 bis 5 fache Menge mit wenig Wasser geschmolzenen Aetzkalis eingetragen und so lange erhitzt, bis die anfangs von Orthonitrophenolkalium roth gefärbte Masse dunkelgrün und metallglänzend geworden ist und unter Ammoniakentwicklung stark zu schäumen beginnt. Der Schaum sinkt rasch ein und es hinterbleibt eine dunkelrothe Schmelze, die in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt wird. Die sich hierbei abscheidenden gelbbraunen Flocken werden durch Auswaschen mit Wasser von unzersetztem Nitrophenol befreit, getrocknet, zerrieben und mit siedendem Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt reines Azophenol zurück, welches noch durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Das Orthoazophenol ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (in circa 300 Thl.), leichter in kochendem, reichlich in Aether löslich und krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien goldglänzenden Blättchen, die bei 171° schmelzen und unzersetzt flüchtig sind. Es sublimirt in rothgelben Nadeln. Von Alkalien wird es mit rothgelber Farbe gelöst und von Säuren wieder unverändert abgeschieden. — Das *Bleisalz* ($C_{12}H_8N_2O_2Pb$) fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Bleizucker und Orthoazophenol als rother Niederschlag heraus; es ist wasserfrei. — Das *Baryumsalz* wird durch Zusatz titrirter Aetzbarytlösungen zu alkoholischen Azophenollösungen dargestellt. Nach einiger Zeit krystallisirt es in prächtigen rothen, wavellitartig vereinigten Nadeln heraus. Es verliert sein Krystallwasser bei 100° und wird dabei schön braun. — *Tetrabrom-o-azophenol* wird wie das entsprechende Bromparaazophenol (siehe unten) durch Behandeln des Orthoazophenols in ätherischer Lösung mit einem Ueberschufs von Brom erhalten und bildet dunkelgelbe metallisch glänzende Nadeln. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird es rothviolett. — Das *p-Azophenol* entsteht, wenn Paranitrophenol (in Portionen zu 5 bis 10 g) in die fünffache, mit etwas Wasser geschmolzene Menge Aetzkali eingetragen und so lange erhitzt wird, bis das Schäumen aufgehört hat und die Schmelze schön braunviolett geworden ist. Beim Absättigen mit verdünnter Schwefelsäure scheidet

sich rohes Paraazophenol in Form eines gelben Schaumes ab. Dieses wird nun gesammelt, getrocknet und in Aether gelöst, hierauf von erheblichen Mengen schleimiger und kohliger Substanzen abfiltrirt und der Aether wieder abgetrieben. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das Paraazophenol in Form gebogener Nadeln oder compacter Körner von rothbrauner Farbe und meist stahlblauem Reflexe. Die Ausbeute beträgt 30 Proc. der berechneten. Um es zu reinigen wird es in verdünnter Kalilauge gelöst, durch Kohlensäure ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Weselsky und Benedikt geben ferner eine zweite Darstellungsmethode für das Paraazophenol an aus *salpeters. p-Diazophenol* (1) *und Phenolkalium* :

$$(OH)C_6H_4\text{-}N_2\text{-}NO_3 + C_6H_5OK = (OH)C_6H_4N{=}NC_6H_4(OH) + KNO_3.$$

Zur Darstellung werden je 10 g salpeters. Diazophenol in 200 ccm Wasser, ferner 7,22 g Phenolkalium in 100 ccm Wasser gelöst und sodann zusammengegossen. Die Flüssigkeit färbt sich schnell dunkelroth und beginnt ein Harz abzuscheiden. Nach 24 Stunden filtrirt man davon ab und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure. Es entsteht ein reichlicher dunkelrother krystallinischer Niederschlag, den man mit kaltem Wasser wäscht und hierauf mit verdünnter Sodalösung schüttelt. Diese bindet einen Theil der Verunreinigungen, nicht aber das Paraazophenol, welches ungelöst bleibt und am besten mit Aether ausgeschüttelt wird. Aus der alkalischen Flüssigkeit kann durch Ansäuern mit Schwefelsäure ein rother, schön grün glänzender, nicht näher untersuchter Körper abgeschieden werden. Die ätherische Schicht enthält das Azophenol, welches nach dem Verjagen des Aethers durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und endlich mit Thierkohle entfärbt wird. Das Paraazophenol ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol und kystallisirt in schön hellbraunen, glänzenden Krystallen ohne metallischen

(1) Aus salpeters. Diazobenzol und Phenolkalium entsteht nach Kekulé und Hidegh (JB. f. 1870, 778) Paraoxyazobenzol $C_6H_5.N{=}N_{[1]}\text{-}C_6H_4(OH)_{[4]}$.

Reflex. Das Krystallsystem ist nach Ditscheiner triklin, beobachtete Flächen a, b, c, d. Beobachtete Winkel der Flächennormalen : ac = 107°20′; ac′ = 72°50′, berechnet 72°40′; ab = 63°15′; ad = 100°13′, cd = 95°2′. Die Krystallflächen sind gut spiegelnd mit Ausnahme von b, welche nur bei wenigen Krystallen und sehr schmal auftritt. Das Paraazophenol schmilzt bei circa 204° und beginnt schon bei dieser Temperatur sich unter starkem Aufblähen zu zersetzen. Bei weiterem Erhitzen entsteht ein weifses krystallinisches Sublimat. — Die Verbindungen des Paraazophenols mit Alkalien sind in Wasser und Alkohol mit prächtiger Orangefarbe löslich. Ihre Abscheidung aus solchen Lösungen ist bis jetzt nicht gelungen. — Das *Baryumsalz* $C_{12}H_8N_2O_2Ba + 4H_2O$ wird durch Vermischen einer alkoholischen Lösung des Azophenols mit der entsprechenden Menge Aetzbaryt in wässeriger Lösung in Form gelber Krystallkörner erhalten, die bei 100° ihr Wasser verlieren und dunkelroth werden. In ähnlicher Art kann das *Bleisalz* dargestellt werden. — *Tetrabrom-p-azophenol* $C_{12}H_6Br_4N_2O_2$ entsteht beim Behandeln von Azophenol in der 60 fachen Menge Aether mit einem Ueberschufs von Brom als ein körniges Product und wird aus Benzol in goldgelben Nadeln erhalten. In Kalilauge ist es nicht unzersetzt löslich; erhitzt man es mit einem Ueberschusse von Kalihydrat und einigen Tropfen Wasser, so entsteht eine blaue Schmelze, die sich an der Luft zunächst violett, dann roth färbt.

R. Hirsch (1) nimmt an, dafs dem von Schmitt und Bennewitz (2) aus Paraamidophenol und Chlorkalk dargestelltem und *Dichlorazophenol* genannten Körper diese Constitution nicht zukommt, sondern dafs derselbe ein *Chlorchinonimid* $C_6H_3Cl\left\langle\begin{matrix}O\\|\\NH\end{matrix}\right.$ ist. Er stützt Seine Annahme darauf, dafs die obige Substanz mit concentrirter Salzsäure in salzs. *Dichlor-*

(1) Ber. 1878, 1980. — (2) JB. f. 1873, 726.

amidophenol (kleine farblose sternförmige Krystalle, die leicht in Alkohol und Aether, Säuren und Alkalien, schwer löslich in Wasser sind, theilweise unzersetzt sublimiren, aber beim Erwärmen gegen 140° Zersetzung erleiden) verwandelt wird, sich also analog dem Chinon verhält, welches hierbei Monochlorhydrochinon (1) liefert :

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right. + HCl = C_6H_3Cl\left\langle\begin{matrix}OH\\ \\OH\end{matrix}\right.;\quad C_6H_2Cl\left\langle\begin{matrix}O\\|\\NH\end{matrix}\right. + HCl = C_6H_2Cl_2\left\langle\begin{matrix}OH\\ \\NH_2\end{matrix}\right..$$

Beim Versetzen der concentrirten Lösung des salzs. Dichloramidophenols mit Schwefelsäure, oder beim Schütteln der ätherischen Lösung der durch Essigsäure aus dem Natriumsalz in Freiheit gesetzten Base mit Schwefelsäure entsteht das in kleinen farblosen Nadeln krystallisirende *schwefels. Dichloramidophenol.* Letzteres liefert mit salpetriger Säure in Alkohol eine aus diesem in kleinen braunen Nadeln krystallisirende Diazoverbindung, welche beim Kochen mit Alkohol ein *Dichlorphenol* giebt, welches unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol ist und aus verdünntem Alkohol in langen dünnen biegsamen, bei 54 bis 55° schmelzenden Nadeln krystallisirt, welche mit Wasserdämpfen leicht flüchtig sind.

R. Schmitt und R. Moehlau (2) fanden, daſs bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf *p-Nitrophenetol* nur sehr wenig *p-Azophenetol* (3) gebildet wird, während zum gröſsten Theil *p-Amidophenetol* entsteht. Aus *o-Nitrophenetol* wird nach derselben Methode nur *o-Amidophenetol* erhalten. — Sie konnten jedoch die Azoverbindungen leicht durch Reduction in alkoholischer Lösung mit 5 procentigem Natriumamalgam darstellen. — Beim Eintragen der nöthigen Menge Natriumamalgam in eine alkoholische Lösung von Paranitrophenol tritt starke Erwärmung und Braunfärbung der Lösung ein. Das gebildete *p-Azophenetol* (4) krystallisirt beim Erkalten theilweise aus,

(1) Wöhler, Berzelius' Jahresber. — (2) J. pr. Chem. [2] 18, 198. — (3) JB. f. 1877, 503. — (4) Eine Azoxyverbindung konnte hierbei nicht erhalten werden.

wird vollständig durch Wasser ausgefällt und durch Behandeln mit Salzsäure von geringen Mengen Paramidophenetol befreit. Es ist schwer in kaltem, leicht in heifsem Alkohol, Aether und Chloroform löslich und krystallisirt aus ersterem Lösungsmittel in goldgelben, bei 160° schmelzenden Blättchen, welche nicht ohne Zersetzung destilliren. Durch Reductionsmittel wird es in Paramidophenetol übergeführt. — Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von 1 Thl. *o-Nitrophenetol* in 7 Thl. Alkohol entsteht *o-Azoxyphenetol* und *o-Azophenetol*, ersteres in gröfserer Menge, wenn die Reaction unter Abkühlung mit Eiswasser verläuft, letzteres der Hauptsache nach, wenn nicht gekühlt wird. Durch Behandeln des durch Wasser ausgefällten Gemenges mit kalter concentrirter Salzsäure, in der nur die Azoverbindung löslich ist, und Filtration können beide Substanzen getrennt werden. — Das *o-Azoxyphenetol* ist schwer in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Alkohol oder Aether, nicht in Wasser und concentrirter Salzsäure löslich; von stark rauchender Salzsäure wird es jedoch in geringer Menge aufgenommen. In kochendem Wasser schmilzt es zu einem gelblichen Oel, das mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Es krystallisirt in farblosen, wohl ausgebildeten rhombischen Tafeln, die bei 102° schmelzen und bei 83° erstarren. — Das *o-Azophenetol* (1) ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in kalter concentrirter Salzsäure mit tiefrother Farbe, in Alkohol und Aether und zwar in den letzten beiden Lösungsmitteln leichter als die Azoxyverbindung. Aus Alkohol krystallisirt es in langen granatrothen Prismen, welche bei 131° schmelzen und bei 240° unter theilweiser Zersetzung zu sieden beginnen. In kochendem Wasser schmilzt es, läfst sich aber nicht mit den Wasserdämpfen destilliren. — In heifser alkoholischer Lösung wird das Orthoazophenetol durch Schwefelammonium in *o-Hydrazophenetol* übergeführt. Letzteres scheidet sich beim Erkalten schon theilweise in rein weifsen Nadeln ab, vollständig wird es durch aus-

(1) Vgl. E. Hepp, JB. f. 1877, 503.

gekochtes Wasser abgeschieden, dann rasch abfiltrirt und getrocknet. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und krystallisirt in farblosen, bei 89° schmelzenden Nadeln, welche in alkoholischer Lösung oder in feuchtem Zustande an der Luft theilweise in die Azoverbindung übergeführt werden. Von concentrirter Salzsäure wird es sofort unter starker Erwärmung gelöst, die Lösung erstarrt aber momentan wieder zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei, welcher aus dem in Wasser leicht löslichen salzsauren Salze einer Base besteht, die jedenfalls *o-Diamidodiphenetol* $\left.\begin{matrix}OC_2H_5\\H_3\\NH_2\end{matrix}\right\}C_6-C_6\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\H_3\\NH_2\end{matrix}\right.$ ist.

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (1), welche Ihre (2) Untersuchungen über die Oxydation stickstoffhaltiger Verbindungen vermittelst Kaliumpermanganat fortsetzten, fanden, daſs bei der Behandlung von *o-Toluidin* 30 Proc. des bei 55° schmelzenden *o-Azotoluols* erhalten wurden. Dasselbe ist so gut wie unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform und krystallisirt aus Aether in schön rothen, wohlausgebildeten Prismen. Mit den Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig, von Natronlauge wird es beim Kochen nicht angegriffen, dagegen löst es sich in concentrirter Schwefelsäure, aus welcher Lösung es durch Wasser anscheinend unverändert wieder gefällt werden kann. — *p-Toluidin* lieferte unter den obigen Bedingungen etwa 30 Proc. *p-Azotoluol*. — Beide Azoverbindungen wurden bei weiterer Behandlung mit übermangans. Kalium und Aetzkali nicht verändert.

A. Goldschmidt (3) hat das schon von J. Barsylowsky (4) dargestellte *m-Azotoluol* neben Metatoluidin auch durch Destillation des aus Metanitrotoluol und alkoholischem Kali erhaltenen Reactionsproductes gewonnen. Nach Ihm krystallisirt es in groſsen rothen, bei 51° schmelzenden Tafeln,

(1) Ber. 1878, 1202. — (2) JB. f. 1877, 825. — (3) Ber. 1878, 1625. — (4) JB. f. 1877, 504.

die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol, zerfliefslich in Aether sind. Mit alkoholischem Schwefelammonium liefert es das gegen Luft sehr empfindliche *m-Hydrazotoluol* $C_7H_7NH\text{-}NHC_7H_7$, welches in einer Lösung von verdünntem Alkohol bei Zusatz von Schwefelsäure in das *schwefels. m-Tolidin* $[C_6H_3(CH_3)NH_2]_2H_2SO_4$ übergeht, das leicht in Wasser, nicht löslich in Alkohol ist und in atlasglänzenden Blättchen krystallisirt. Das mit Ammoniak hieraus abgeschiedene *m-Tolidin* $C_6H_3(CH_3)NH_2\text{-}C_6H_3(CH_3)NH_2$ ist ein in der Kälte erstarrendes Oel, das mit Salzsäure und Salpetersäure Salze liefert und von Eisenchlorid blau gefärbt wird.

Nach J. Barsylowsky (1), welcher zu der obigen Mittheilung eine Bemerkung macht, ist das *m-Hydrazotoluol* nicht krystallinisch, das *m-Tolidin* bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. — Derselbe erhielt bei der Oxydation von *Metatoluidin* mit rothem Blutlaugensalz und Aetzkali eine krystallinische, bei 219° schmelzende und in schönen hellgelben Nadeln sublimirende, Stickstoff enthaltende Verbindung, welche von concentrirter Schwefelsäure gelöst, von heifser concentrirter Kalilauge nicht zersetzt wird. *o-Toluidin* lieferte unter denselben Oxydationsbedingungen Producte, die nicht zum Krystallisiren zu bringen waren.

R. Schmitt (2) beobachtete, dafs *p-Toluidin* bei der Behandlung mit Chlorkalk in Gegenwart von Chloroform eine reichliche Ausbeute an *p-Azotoluol* lieferte, so dafs diese Methode zur Darstellung geeignet erscheint. — *o-Amidophenol* lieferte keine Azoverbindung (3), sondern einen braunen amorphen Körper.

J. Barsylowsky (4) hat Seine (5) Untersuchungen über den neben *p-Azotoluol* bei der Oxydation von Paratoluidin mit übermangansaurem Kalium entstehenden, bei 244 bis 245° schmelzenden Körper fortgesetzt und ist der Ansicht, dafs ihm die

(1) Ber. 1878, 2155. — (2) J. pr. Chem. [2] 18, 196 u. 198. — (3) Vgl. JB. f. 1878, 726; siehe auch R. Hirsch in diesem JB. S. 501. — (4) Ber. 1878, 2158 (Corresp.). — (5) JB. f. 1873, 726; f. 1875, 708; f. 1877, 504.

Zusammensetzung $C_{28}H_{26}N_4$ zukommt. Seine Structur wäre durch die Formel $C_7H_7N{=}NC_7H_6 . C_7H_6N{=}NC_7H_7$ oder :

$$\begin{array}{l} C_7H_7N\text{-}N\text{-}C_7H_6 \\ \quad\;\; | \quad | \quad | \\ C_7H_7N\text{-}N\text{-}C_7H_6 \end{array}$$

auszudrücken. Den Procefs der Entstehung dieser Verbindung bei der Oxydation des Paratoluidins interpretirt Er in folgender Weise. Aus zwei Molekülen des Toluidins entsteht zuerst Hydrazotoluol $C_7H_7NH\text{-}NHC_7H_7$, ein Theil desselben wird weiter zu Parazotoluol oxyirt, ein anderer wandelt sich in das isomere Toluidin $NH_2C_7H_6\text{-}C_7H_6NH_2$ um; ein Molekül der letzteren Verbindung vereinigt sich alsdann bei der Oxydation entweder mit zwei Molekülen des Toluidins, wie nachstehende Gleichung versinnlicht :

$$\begin{array}{l} C_7H_6NH_2 \\ | \\ C_7H_6NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} H_2N . C_7H_7 \\ \\ H_2N . C_7H_7 \end{array} + 2\,O_2 = \begin{array}{l} C_7H_6N{=}NC_7H_7 \\ | \\ C_7H_6N{=}NC_7H_7 \end{array} + 4\,H_2O,$$

oder mit einem Molekül Hydrazotoluol :

$$\begin{array}{l} C_7H_6NH_2 \\ | \\ C_7H_6NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} HN . C_7H_7 \\ | \\ HN . C_7H_7 \end{array} + 3\,O = \begin{array}{l} C_7H_6N\text{-}NC_7H_7 \\ | \quad\; | \;\; | \\ C_7H_6N\text{-}NC_7H_7 \end{array} + 3\,H_2O.$$

Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf die bei 244 bis 245⁰ schmelzende Verbindung erhielt Er nur harzartige Producte. — Die aus ihr dargestellte *Hydrazoverbindung* wird von Säuren aufgelöst und aus den sauren Lösungen durch Alkalien unverändert ausgefällt. In alkoholischer Lösung liefert sie mit Säuren salzartige Niederschläge, von denen die mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure nicht in reinem krystallinischem Zustande dargestellt werden konnten; beständiger sind die Verbindungen mit organischen Säuren und am charakteristischsten die *oxalsaure* $C_{28}H_{30}N_4 . C_2H_2O_4 + H_2O$ oder $(C_{14}H_{16}N_2)_2C_2H_2O_4 + H_2O$. Sie ist krystallinisch, wenig in Wasser, gut in Alkohol, besonders beim Erwärmen, löslich, zersetzt sich aber beim Erwärmen im Luftbade schon unter 100⁰ und giebt sogar an Wasser einen Theil der Säure ab. — Mit Jodmethyl oder Jodäthyl liefert die Hydrazoverbindung nur harzartige Producte, mit *Acetylchlorid* einen krystallinischen

Körper, der entweder die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}N_2(C_2H_3O)_2$ oder $C_{28}H_{26}N_4(C_2H_3O)_4$ hat.

Nach E. Buckney (1) entsteht durch allmähliches Versetzen einer concentrirten Lösung von Nitroparatoluidin (2) in absolutem Alkohol mit ganz kleinen Stücken Natriumamalgam (50 g Substanz in 1½ bis 2 Tagen reducirt) ein dicker Brei, der wesentlich aus *Azoxytoluidin* $\frac{NH_2}{CH_3}{>}C_6H_3\text{-}N\text{-}N\text{-}C_6H_3{<}\frac{NH_2}{CH_3}$ (mit O an N-N) besteht. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus vielem Wasser in reiner Form erhalten. In diesem Zustande bildet es kleine gelbe, bei 148° schmelzende Nadeln, die schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser und Alkohol löslich sind. Mit concentrirter Salzsäure liefert die Base direct ein in Wasser schwer lösliches gelbbraunes *Chlorhydrat* $C_{14}H_{16}N_4O \cdot 2\,HCl$, aus dessen wässeriger Lösung Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz $C_{14}H_{16}N_2O \cdot 2\,HCl + PtCl_4$ ausfällt. — Das Azoxytoluidin wird bei längerem Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung in ein Gemenge von Azotoluidin und Hydrazotoluidin übergeführt, welche durch ihr verschiedenes Lösungsvermögen in Alkohol leicht getrennt werden können. — Das in Alkohol leicht lösliche *Azotoluidin* $\frac{CH_3}{NH_2}{>}C_6H_3\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_3{<}\frac{CH_3}{NH_2}$, durch Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser gewonnen, bildet rothe Nadeln, die schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich sind und bei 159° schmelzen. — Das *Hydrazotoluidin* $\frac{CH_3}{NH_2}{>}C_6H_3\text{-}NH\text{-}NH\text{-}C_6H_3{<}\frac{CH_3}{NH_2}$ krystallisirt in kleinen farblosen rhombischen, bei 180° schmelzenden Tafeln, die fast unlöslich in Wasser, Aether und kaltem, schwer in heifsem Alkohol löslich sind und leicht in alkoholischer Lösung (schon beim Erwärmen an der Luft) zu Azotoluidin oxydirt werden.

H. Limpricht und Palis (3) erhielten aus Paranitroorthosulfotoluolsäure bei der Behandlung mit Zinkstaub und

(1) Ber. 1878, 1451. — (2) JB. f. 1850, 492. — (3) Ber. 1878, 1049.

Kalilauge oder mit Natriumamalgam eine *Azotoluolsulfosäure* welche in kleinen gelblichen Prismen anschiefst und gut krystallisirende Salze bildet. Das *Kalium-* und das *Natriumsalz*, sowie die ziemlich schwer löslichen *Baryum-* und *Bleisalze* enthalten je 4 Mol. Krystallwasser. — Mit Zinnchlorür liefert sie eine in weifsen, schwer löslichen Blättchen krystallisirende *Hydrazotoluolsulfosäure*, welche gut krystallisirende Salze bildet.

A. Claus und Fr. Mallmann (1) bemerkten, dafs bei der Darstellung der *o-Azobenzoësäure* (2) aus orthonitrobenzoësaurem Kalium mit Natriumamalgam und nachheriges Behandeln mit Säuren je nach der Concentration der Lösung und der Temperatur verschieden gefärbte Verbindungen entstehen, welche wohl von der Bildung und Zersetzung der Orthohydrazobenzoësäure (3) stammen.

W. Städel und Kleinschmidt (4) haben an dem *Isoïndol* (5) einen interessanten Fall von Pleochroïsmus beobachtet. Dasselbe krystallisirt in Säulen mit gerader Endfläche, die dem rhombischen System angehören. Der stumpfe Säulenwinkel beträgt 107°. Bei durchfallendem Licht gedreht erscheinen die Krystalle der Reihe nach grün, gelb, roth, blau und indigofarben. Aufserdem bildet das Isoïndol noch gelbe mikroskopische Nadeln, blaue Nadeln und grüngelbe Blättchen, welche Formen sich durch verschiedene Lösungsmittel in einander verwandeln lassen. Es verwandeln sich z. B. die aus Eisessig anschiefsenden grünen Blättchen durch Umkrystallisiren aus Alkohol in die blauen Nadeln.

A. Baeyer (6) ist die Synthese des *Oxindols* aus *Amidophenylessigsäure* geglückt. Zur Darstellung der dazu erforderlichen *Nitrophenylessigsäure (Nitro-α-toluylsäure)* trägt man Phenylessigsäure in auf dem Wasserbade erwärmte rauchende Salpetersäure ein, reducirt danach das erhaltene Gemenge iso-

(1) Ber. 1878, 760. — (2) JB. f. 1877, 508. — (3) Analoge Substanzen entstehen neben Diamidodiphensäure, wenn man Metaazobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure behandelt. *G. S.* — (4) Ber. 1878, 1744. — (5) JB. f. 1877, 631. — (6) Ber. 1878, 582.

merer Nitrosäuren durch Zinn und Salzsäure, entfernt das Zinn durch Schwefelwasserstoff, engt das Filtrat ein, neutralisirt mit Marmor und kocht mit ausgefälltem kohlensaurem Baryum kurze Zeit. Hierbei verwandeln sich die isomeren Amidosäuren in die Baryumsalze, mit Ausnahme der o-Amidophenylessigsäure, welche als *Anhydrid,* d. h. Oxindol in Lösung ist. Dieses kann aus dem Gemenge durch Aether ausgezogen werden. Es verhält sich dem Indigooxindol gegenüber völlig identisch und dem Obigen zufolge ist seine *Constitution* daher $C_6H_4\langle{}^{CH_2.CO}_{NH\diagup}$

Derselbe (1) hat die Synthese des *Isatins* und des *Indigblaus* bewirkt vermittelst des *Nitrosooxindols* (2), welches zu dem Ende zunächst in Amidooxindol und sodann durch Eisenchlorid, Kupferchlorid oder auch salpetrige Säure in Isatin übergeführt wurde. Dieses hat hiernach die Formel $C_6H_4\langle{}^{COCO}_{NH\diagup}$

Erwärmt man dasselbe mit Phosphorpentachlorid, so bildet sich eine Masse, aus welcher Wasser einen Körper von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_6H_4\langle{}^{COCCl}_{N\diagup}$ abscheidet, der durch Reductionsmittel in *Indigblau* übergeht. Diese Reductionsmittel sind namentlich Schwefelammonium und sodann Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung (unter Aufkochen).

Nach einer Dampfdichtebestimmung von Sommaruga (3) im Sinne der Habermann'schen Modification (4), bei der Temperatur des siedenden Schwefels ausgeführt, kommt indeſs dem *Indigo* die Molekulargröſse $C_{16}H_{10}N_2O_2$ und somit dem *Isatin* die wahrscheinliche $C_{16}H_{10}N_2O_4$ zu.

W. Suida (5) erhielt vom *Isatin* ausgehend das *Oxindol* (6) durch Reduction. Zu dem Ende hat man zunächst das Isatin mittelst Essigsäureanhydrid (der doppelten Menge und Kochen

(1) Ber. 1878, 1228, 1296. — (2) JB. f. 1866, 642. — (3) Ber. 1878, 1355. — (4) JB. f. 1877, 47. — (5) Ber. 1878, 584. — (6) Vgl. S. 508.

während drei bis vier Stunden damit am Rückflußkühler) in *Acetylisatin* überzuführen, welch letzterem Suida die Formel $C_{10}H_7NO_3$ beilegt. Es bildet gelbe prismatische, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 141°. Dieser Körper löst sich in verdünnter kalter Natronlauge zu *Acetylisatinsäure* $C_{10}H_9O_4N$ auf, welches nach dem sofortigen Abscheiden mittelst Schwefelsäure aus der alkalischen Lösung durch Umkrystallisiren aus Alkohol in bei 160° schmelzenden Nadeln gewonnen werden kann, die in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leichter löslich sind. Durch (dreiprocentiges) Natriumamalgam in essigsaurer, fortwährend sauer zu erhaltender Lösung erhält man nun aus der Acetylisatinsäure eine Säure von der Formel $C_{10}H_{11}NO_4[CH(OH).COOH.C_6H_4.NH(C_2H_3O)]$, welche aus dem schwerlöslichen Bleisalz (durch Versetzen der eingedampften und wieder mit wenig Wasser aufgenommenen Masse mit Bleiacetat) gereinigt, bei 142° schmelzende, in Wasser, Alkohol, Chloroform und Eisessig leicht, in Aether schwer, in Ligroïn nicht lösliche Nadeln bildet. Diese Verbindung (*Acetylhydrindinsäure*) geht durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor oder Natriumamalgam in Oxindol über, dessen von Suida dargestelltes *Acetylderivat* in leicht sublimirbaren, bei 130° schmelzenden Nadeln erhalten werden kann.

E. v. Sommaruga (1) theilt Weiteres (2) über Ammoniakderivate des *Isatins* mit. — *Schwefelsaures Isatindiamid* $C_{16}H_{12}N_4O_2$, H_2SO_4, durch Aufkochen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, erscheint in hellgelben kleinen Nadeln; *chromsaures Isatindiamid* $C_{16}H_{12}N_4O_2$, H_2CrO_4 bildet sich durch Wechselzersetzung aus dem Sulfat; es zeigt glänzende orangerothe mikroskopische Nadeln. — Durch Natriumamalgam (dreiprocentiges) geht das Isatindiamidsulfat beim Erwärmen unter Ammoniakentbindung in *Dihydromonoamidoïsatin* $C_{16}H_{13}N_3O_2$ über,

(1) Ann. Chem. 194, 85; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 619; Ber. 1878, 1082. — (2) JB. f. 1877, 512; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 76, 308.

welches nach dem Zersetzen der Natriumverbindung durch Schwefelsäure aus Alkohol in bei 213° schmelzenden farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt, die in Wasser und Aether kaum löslich sind. Das in heifsem Wasser leicht lösliche *Natriumsalz* $C_{16}H_{12}NaN_6O_3$ bildet farblose lange Krystallnadeln. Das *Kaliumsalz* $C_{16}H_{12}KN_6O_3$ entsteht durch Einwirkung von Kalilauge vom spec. Gewicht 1,27, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt wird, während 12 Stunden unter Druck auf das Natriumsalz bei 100°; es zeigt breite silberglänzende, in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln. — Zinn und Salzsäure greifen das Isatindiamid nicht an; verwendet man das Sulfat, so wird dieses in das Chlorhydrat verwandelt. Auch Zink und Schwefelsäure sind ohne Einwirkung auf das Diamid. — Das *Oxydiimidodiamidoïsatin* bildet mit verdünnten Säuren folgende Salze. Das *Nitrat* $C_{16}H_{14}N_6O_3$, HNO_3 zeigt schlecht ausgeprägte kleine, in heifsem Wasser reichlich mit blaurother Fluorescenz lösliche Nadeln; das *Sulfat* $C_{16}H_{14}N_6O_3$, H_2SO_4 schiefst aus der heifsen wässerigen Lösung in farblosen, oben wie unten durch eine basische Endfläche begrenzten geraden Prismen an, die wie das Nitrat fluoresciren, aber weniger als dieses in Wasser löslich sind. — Läfst man bei Gegenwart von Schwefelsäure in wässeriger Lösung salpetrigsaures Kalium auf Oxydiimidodiamidoïsatin wirken, so erhält man wahrscheinlich ein *Nitrosoderivat*, das seiner leichten Zersetzlichkeit wegen indefs bis dahin nicht rein erhalten werden konnte. — Durch (dreiprocentiges) Natriumamalgam beim Kochen am Rückflufskühler wird das Oxydiimidodiamidoïsatin unter Ammoniakentwicklung in einen Körper der Formel $C_{16}H_{16}N_4O_2 = C_{16}H_{10}N_2(OH)_2(NH_2)_2$, *Diamidohydrindinsäure*, verwandelt. Letztere wird aus dem Rohproduct durch Umkrystallisiren mittelst heifsen Wassers, in welchem sie leicht löslich ist, rein gewonnen. Sie bildet Körner vom Schmelzpunkt 215 bis 217°; durch Oxydation mit Chromsäuremischung geht sie in eine Säure der Formel $C_{16}H_{12}N_4O_4$ *(Diimidohydrindincarbonsäure)* über, welche aus vielem heifsem Wasser umkrystallisirt in farblosen glänzenden Nadeln erscheint, die bei 300° noch nicht schmelzen und auch, wie es scheint

nicht ohne Zersetzung, subliminren. — *Desoxyimidoïsatin* erleidet durch Kochen mit (dreiprocentigem) Natriumamalgam eine Umwandlung in eine Verbindung $C_{16}H_{12}N_2O_3$ *(Oxyamidohydroïsatin)*, welche *isomer* mit dem oben beschriebenen *Dihydromonoamidoïsatin* ist. Sie scheidet sich aus dem filtrirten und mit Schwefelsäure vorsichtig zur Neutralität versetzten Lösung des Reactionsproducts in amorphen Flocken aus, die in derselben Form durch Auflösen in Alkohol und Verdunsten oder Wiederausfällen durch Wasser erhalten werden. Sie sind gelb gefärbt, werden durch Reiben stark elektrisch und erleiden bei 187 bis 190°, ohne zu schmelzen, Zersetzung. Dasselbe Oxyamidohydroïsatin entsteht durch Einwirkung von Wasser oder auch Kalilauge von 1,27 spec. Gewicht mit Wasser bei 100° unter Druck (während 12 Stunden) auf das Desoxyimidoïsatin. — Den obigen und früher (1) mitgetheilten Thatsachen zufolge stellt daher Sommaruga im Gegensatz zu Baeyer und Suida (siehe S. 508 und 509) für den *Indigo* die Constitutionformel :

$$\begin{array}{lll} N\langle & C_6H_4-C-O & \\ & CH & \Vert \quad | \\ & | & \Vert \quad | \\ & CH & \Vert \quad | \\ N\langle & & \Vert \quad | \\ & C_6H_4-C-O & \end{array}$$

und das Isatin :

$$\begin{array}{lll} N\langle & C_6H_4-C-O & \\ & C.OH & \Vert \quad | \\ & | & \Vert \quad | \\ & C.OH & \Vert \quad | \\ N\langle & & \Vert \quad | \\ & C_6H_4-C-O & \end{array}$$

auf.

(1) JB. f. 1877, 512.

Alkohole der Fettreihe.

S. Pagliani (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Bildung von *Alkoholen* als Nebenproducten bei der Darstellung von Aldehyden nach der Methode von Piria ausführlicher mitgetheilt.

L. Rabuteau (3) giebt eine Zusammenstellung der im *Kartoffelfuselöl* vorkommenden Alkohole mit Angabe ihrer Siedepunkte und der Quantität in einem Liter.

	Siedepunkt	Quantität in einem Liter Oel ccm
Isopropylalkohol	85°	150
Propylalkohol	97°	30
Isobutylalkohol	109°	50
Normaler Butylalkohol	116,9°	65
Methylpropylcarbinol	120°	60
Gährungsamylalkohol	128 bis 132°	275
Ueber 132° siedende Producte mit Amylalkohol		170
Wasser		125
Aldehyd, Essigsäureäther, Aethylalkohol		75
		1000.

Auch *Trimethylcarbinol* scheint im Fuselöl vorzukommen.

N. Menschutkin (4) hat Seine (5) ausgedehnten Versuche über die *Schnelligkeit und Grenze der Esterbildung* mit Rücksicht auf die Isomerien der Alkohole und Säuren fortgesetzt. Zunächst theilt Er mit, dafs Seine früher angeführten Resultate systematische Fehler enthalten, die theils in der Methode, theils in der Beschaffenheit der Glasröhrchen, in denen die Erhitzung vorgenommen wurde, lagen. Indem im Uebrigen in Betreff der Ausführung der Versuche auf die Originalabhandlungen verwiesen wird, soll hier nur angeführt werden, dafs Menschutkin jetzt den Verlust an Säure in Rechnung ge-

(1) Gazz. chim. ital. **8**, 1. — (2) JB. f. 1877, 608. — (3) Compt. rend. **87**, 500. — (4) Ber. 1878, 1507, 2117, 2148; J. der russ. chem. Ges. **10**, 316; **11**, 272. — (5) JB. f. 1877, 821; vgl. auch Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **14**, 437; [5] **15**, 220.

zogen hat, der durch Zersetzung des Glases eintritt und dafs Er das Bestimmen der unveränderten Säure durch Titrirung in alkoholischer Lösung mit Rosolsäure als Indicator statt wie früher in wässeriger Lösung mit Lackmus vornimmt, weil letztere Methode nur gute Zahlen liefert, wenn der betreffende Alkohol und Aether in Wasser löslich sind. Die erwähnten Fehler sind jedoch auf die aus den Resultaten abgeleiteten, schon früher zusammengestellten Schlüsse im Grofsen und Ganzen ohne Einflufs geblieben. Daher sind in der folgenden Tabelle nur die neuen Werthe für die Anfangsgeschwindigkeiten und Grenzen der Esterbildung primärer und secundärer mit Inbegriff der neu hinzugekommenen zusammengestellt. Es wird noch besonders hervorgehoben, dafs die primären normalen Alkohole eine gleiche absolute Anfangsgeschwindigkeit zeigen; in der ersten Stunde werden etwa 47 Proc. Säure ätherificirt. Die Anfangsgeschwindigkeit ist die höchste unter allen Alkoholreihen, sie ist aber um 9 Proc. kleiner, als die des Methylalkohols; der Isobutylalkohol zeigt hingegen eine kleinere Anfangsgeschwindigkeit.

		Alkohole	Anfangsgeschwindigkeit absolute	Anfangsgeschwindigkeit relative	Grenze
primäre	gesättigte	Methylalkohol	55,59	80,80	69,52
		Aethylalkohol	46,95	70,52	66,57
		Propylalkohol	46,92	70,18	66,85
		Normalbutylalkohol	46,85	69,61	67,30
		Isobutylalkohol	44,36	66,66	67,38
		Octylalkohol (Siedepunkt 194 bis 196°)	46,59	64,40	72,34
		Cetylalkohol	?	?	80,39
	ungesättigte	Allylalkohol	35,72	60,12	59,41
		Benzylalkohol	38,64	68,98	60,75
secundäre	gesättigte	Dimethylcarbinol	26,53	48,85	60,52
		Aethylmethylcarbinol	22,59	38,10	59,28
		Isopropylmethylcarbinol	18,95	31,95	59,31
		Diäthylcarbinol	16,93	28,86	58,66
		Hexylmethylcarbinol	21,19	34,16	62,03
	ungesätt.	Aethylvinylcarbinol	14,85	28,42	52,25
		Diallylcarbinol	10,60	21,14	50,12.

Der Entstehungsprocefs essigsaurer Aether *tertiärer Alkohole* weicht in einigen Stücken von demjenigen der primären und secundären ab. Nur in den ersten Stunden verläuft ihre Aetherification unter gleichen Bedingungen, später treten Anomalieen auf. Die Reactionsproducte bestehen nicht mehr nur aus Säure, Alkohol, Wasser und Ester, sondern es gesellen sich zu ihnen noch Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, gebildet durch Zersetzung der Ester. Die Mengen dieser Kohlenwasserstoffe sind von der Temperatur (1) abhängig. Demnach folgt, dafs nur die Anfangsgeschwindigkeiten, aber nicht die Grenzen mit denen der primären und secundären Alkohole vergleichbar sind. Menschutkin erhielt folgende Resultate :

		Alkohole	Anfangsgeschwindigkeit	Grenze
tertiäre	gesättigte	Trimethylcarbinol	1,43	6,59
		Aethyldimethylcarbinol	0,81	2,53
		Diäthylmethylcarbinol	1,04	3,78
		Propyldimethylcarbinol	2,15	0,83
		Isopropyldimethylcarbinol	0,86	0,85
	ungesättigte	Allyldimethylcarbinol	3,05	7,26
		Allyldiäthylcarbinol	werden in der ersten Stunde nicht ätherificirt	4,72
		Diallylmethylcarbinol		5,36
		Allyldipropylcarbinol		0,46
		Diallylpropylcarbinol		3,10.

Die am einfachsten zusammengesetzten Glieder dieser Reihe haben die gröfsten Grenzen, und werden die letzteren mit der Einführung complicirterer Gruppen in die Zusammensetzung der Alkohole herabgedrückt. Umgekehrt wie bei den primären und secundären Alkoholen sind die Grenzen der gesättigten Alkohole geringer als die der ungesättigten, weil die Ester der letzteren sich schwerer zersetzen.

(1) So verläuft z. B. die Esterbildung aus Essigsäure und Trimethylcarbinol bei 154° nach der Gleichung :

$$11\,C_2H_4O_2 + 11\,C_4H_{10}O = 10\,C_2H_4O_2 + C_2H_3(C_4H_9)O_2 + 6\,C_4H_8 + 4\,C_4H_{10}O + 7\,H_2O,$$

hingegen bei 100° :

$$16\,C_2H_4O_2 + 16\,C_4H_{10}O = 14\,C_2H_4O_2 + 2\,C_2H_3(C_4H_9)O_2 + 3\,C_4H_8 + 11\,C_4H_{10}O + 5\,H_2O.$$

L. Henry (1) hat Seine (2) Studien über die *Esterbildung* aus gesättigten Alkoholen und organischen Säuren in Gegenwart starker Mineralsäuren fortgesetzt. Indem Er den Essigsäureäthylester als Beispiel wählte, dehnte Er nun auch Seine Betrachtungen auf die Bildung desselben aus Alkohol und Essigsäure einerseits und *Schwefelsäure*, *Phosphorsäure*, *Kohlensäure* oder *Salpetersäure* andererseits aus. Die von Ihm aufgestellte Theorie besitzt das Eigenthümliche, dafs Sie den Vorgang der Esterbildung nicht als eine einfache Wasserentziehung betrachtet, sondern die anfängliche Existenz gewisser Zwischenproducte, bei der Essigsäure Derivate des dreiwerthigen Aethenyls $CH_3\text{-}C\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{-}}$ resp. des dreiatomigen Alkohols $CH_3\text{-}C\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$, annimmt, durch deren Zersetzung die Ester entstehen. Bei der Darstellung von Essigsäureester mit Hülfe von Schwefelsäure unterscheidet Er drei Fälle. 1) Mischt man Schwefelsäure mit Essigsäure, so entsteht zuerst ein Körper $CH_3\text{-}C\begin{cases}(H\,.\,SO_4)\\O\end{cases}$ $\left[\text{oder } CH_3C\begin{cases}(H\,.\,SO_4)\\(H\,.\,SO_4)\\(H\,.\,SO_4)\end{cases}\right]$, welcher durch Alkohol in Essigester und freie Schwefelsäure zerfällt : $CH_3\text{-}C\begin{cases}(H\,.\,SO_4)\\O\end{cases} + C_2H_5\,.\,OH = CH_3\text{-}C\begin{cases}OC_2H_5\\O\end{cases}$ $+ H_2SO_4$. 2) Alkohol liefert mit Schwefelsäure zuerst Aethylschwefelsäure, welche durch Essigsäure in Schwefelsäure und Ester zersetzt wird :

$$C_2H_3O\,.\,OH + C_2H_5\,.\,SO_4H = C_2H_3O\,.\,O\,.\,C_2H_5 + H_2SO_4.$$

3) Endlich giebt Alkohol mit Essigsäure zunächst das *Aethenylmonoäthylin* $(CH_3\,.\,C(OH)_2\,.\,OC_2H_5)$, aus welchem bei Zusatz von Schwefelsäure ein Zwischenproduct $CH_3\text{-}C\begin{cases}(H\,.\,SO_4)\\OH\\O\,.\,C_2H_5\end{cases}$ gebildet wird, das erst beim Erwärmen in Essigester und Schwefelsäure übergeht. In ähnlicher Weise erklärt Er die von

(1) Ann. soc. scientif. de Bruxelles, 1878. — (2) JB. f. 1877, 324.

Pelouze (1) bemerkte Essigsäureäthylesterbildung beim Einleiten von trockener Kohlensäure in eine Lösung von Kaliumacetat in Alkohol, indem Er zunächst annimmt, dafs letztere ein Product $CH_3\text{-}C\begin{cases}OK\\OH\\O.C_2H_5\end{cases}$ enthält; dieses wird durch Kohlensäure in einen Körper $CH_3\text{-}C\begin{cases}O.CO.(OK)\\OH\\O.C_2H_5\end{cases}$ verwandelt, aus dem durch Zersetzung Kaliumcarbonat und Ester entsteht. — In Betreff der Mitwirkung der Phosphorsäure und Salpetersäure bei der Esterbildung wird auf die Arbeit selbst verwiesen.

A. Cahours und E. Demarçay (2) haben Ihre (3) Untersuchungen über die Einwirkung von *wasserfreier Oxalsäure* auf *Alkohole* fortgesetzt. *Methylalkohol* (3 Aeq.) lieferte beim siebenstündigen Erhitzen mit der Säure (1 Aeq.) auf 50° Kohlenoxyd, Kohlensäure, unveränderten Alkohol, eine der Säure gleiche Gewichtsmenge Oxalsäuremethyläther und wenig Ameisensäuremethyläther. — Primärer *Octylalkohol* aus Heracleum sphondylium ging in *Octylen* (Siedepunkt 120 bis 125°), *Ameisensäureoctyläther* (Siedepunkt 195 bis 197°) und Kohlensäure über: $(C_8H_{17})_2C_2O_4 = C_8H_{16} + C_8H_{17}.CO_2H + CO_2$. — Secundärer *Octylalkohol* (Methylhexylcarbinol) gab Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ameisensäure und wenig Formiat. — *Trimethylcarbinol* und *Dimethyläthylcarbinol* gaben Wasser ab und lieferten *Butylen* resp. *Amylen* (Siedepunkt 34 bis 38°).

D. Klein (4) stellte Versuche über die Aenderung des Rotationsvermögens des *Mannits* durch die Gegenwart von Borax an. Er berichtet ferner über das Verhalten von *Borax und Borsäure gegen mehratomige Alkohole.* Beim Versetzen einer concentrirten Lösung von *Glycerin*, *Erythrit*, *Mannit*, *Fruchtzucker*, *Galaktose* mit Borax nimmt die Flüssigkeit eine stark saure Reaction an, färbt Lackmus zwiebelroth und wirkt auf

(1) Ann. Chem. Pharm. **5**, 265. — (2) Compt. rend. **86**, 991; Bull. soc. chim. [2] **29**, 486. — (3) JB. f. 1876, 522. — (4) Compt. rend. **86**, 826; Bull. soc. chim. [2] **29**, 195.

Calciumcarbonat und kohlensaures Baryum. Wird ein Ueberschufs an Wasser zugegeben, so wird Lackmus wieder gebläut. — Fügt man einen dieser oben genannten Körper zu einer wässerigen Lösung von Borsäure, welche so schwach ist, dafs sie auf Lackmus nicht reagirt, so tritt ebenfalls saure Reaction und Rothfärbung des Lackmus ein. Bei Anwendung von Mannit tritt diese Reaction noch bei einer Borsäurelösung ein, die $^1/_{20000}$ Säure enthält. *Quercit* gab diese Reactionen nicht.

S. Pagliani (1) studirte die Einwirkung von schwefliger Säure auf Alkohol (2) bei höherer Temperatur. *Aethylalkohol* lieferte bei 200° *Aethylschwefelsäure*, freie *Schwefelsäure*, *Aethyläther*, *Mercaptan* und *Schwefel*, der sich beim Erkalten in sehr feinen langen monoklinen Prismen abschied. Die Bildung dieser Körper scheint nach folgenden Gleichungen zu verlaufen :

1) $C_2H_5OH + SO_2 = C_2H_5SO_3H$;
2) $C_2H_5 . SO_3H + 3 SO_2 = C_2H_5SH + 3 SO_3$;
3) $3 C_2H_5OH + 3 SO_3 = 3 C_2H_5SO_4H$;
4) $3 C_2H_5SO_4H + 3 C_2H_5OH = 3 H_2SO_4 + 3 (C_2H_5)_2O$;
5) $3 H_2SO_4 + 3 C_2H_5OH = 3 C_2H_5SO_4H + 3 H_2O$;
6) $3 SO_2 + 2 H_2O = 2 H_2SO_4 + S$.

Analoge Resultate erhielt Er mit *Butylalkohol*, *Isobutylalkohol* und *Gährungsamylalkohol*.

Le Bel und Greene (3) beobachteten, dafs bei der Einwirkung von geschmolzenem *Chlorzink* auf *Methylalkohol* (4), neben Wasser, Methyläther u. s. w. das von Friedel und Crafts (5) erhaltene *Hexamethylbenzol* $C_{12}H_{18}$ (Schmelzpunkt 150°; Siedepunkt 259 bis 260°) entsteht.

A. Blaikie und Crum Brown (6) haben einige Salze von *Trimethylsulfin* (7) dargestellt. Das *Oxalat* entsteht bei der Einwirkung von oxalsaurem Silber auf Trimethylsulfinjodid und

(1) Gazz. chim. ital. **8**, 101. — (2) Endemann, JB. f. 1866, 498. — (3) Compt. rend. **87**, 260. — (4) Vgl. diesen JB. S. 373 u. f. — (5) Bull. soc. chim. [2] **29**, 147. — (6) Chem. News **37**, 180. — (7) Cahours, JB. f. 1865, 476; f. 1875, 256; f. 1877, 514; Dehn, JB. f. 1869, 353.

bildet durchsichtige hygroskopische Blätter von der Zusammensetzung $[(CH_3)_3S]_2 . C_2O_4 + H_2O$; es verliert bei vorsichtigem Erhitzen auf 110° das Krystallwasser und liefert bei 140° *Dimethylsulfid* und *Oxalsäuremethyläther*. — Auf dieselbe Art werden das *Chromat* und das *Jodat* erhalten und bilden bei 140° schmelzende und dann explodirende Salze. — Dieselben gewannen durch Behandeln von Trimethylsulfinhydrat mit Schwefelwasserstoff das *Trimethylsulfinsulfhydrat* $(CH_3)_3S . SH$. $[(CH_3)_3S . OH + H_2S = (CH_3)_3S . SH + H_2O]$. Dieses liefert mit der äquivalenten Menge des Oxydhydrats das *Sulfid des Trimethylsulfins* $[(CH_3)_3S]_2S$ nach der Gleichung : $(CH_3)_3S . OH + (CH_3)_3S . SH = [(CH_3)_3S]_2S + H_2O$. Die wässerige Lösung des letzteren giebt über Phosphorsäureanhydrid in einer Leuchtgasatmosphäre keine Krystalle, bei einer gewissen Concentration jedoch zersetzt sie sich in *Dimethylsulfid* $[(CH_3)_3S]_2S = 3 (CH_3)_2S)$. — Das Sulfid des Trimethylsulfins nimmt beim Behandeln mit Schwefel noch 4 Atome des letzteren auf und liefert ein *Polysulfid* $[(CH_3)_3S]_2S_5$, welches bei mehrtägigem Stehen an der Luft unter Abgabe von Schwefel in das *unterschwefligsaure Salz des Trimethylsulfins* verwandelt wird $[(CH_3)_3S]_2S_5 + 3O = [(CH_3)_3S]_2S_2O_3 + 3S$. Dieses sehr hygroskopische Salz krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser, welches letztere über Phosphorsäureanhydrid verloren geht. Es ist schwer löslich in Alkohol, giebt alle Reactionen eines Hyposulfits und liefert bei vorsichtigem Erhitzen auf 135° *Dimethylsulfid*.

Nach W. H. Greene (1) entstehen, wenn man *Aethylalkohol* auf erhitztes *Chlorzink* tropfen läfst, *Aldehyd*, *Aethylen* und *Wasserstoff* :

$$2 C_2H_5OH = C_2H_4O + C_2H_4 + H_2O + H_2.$$

Gleichzeitig werden hierbei durch kleine Mengen frei werdender Salzsäure Polymerisationsproducte des Aldehyds erzeugt.

(1) Compt. rend. **86**, 1140; J. pr. Chem. [2] **17**, 352; Bull. soc. chim. [2] **29**, 457.

Benjamin W. Richardson (1) macht historische, therapeutische und pharmaceutische Bemerkungen über die Darstellung und Anwendung in der Medicin von *Natriumäthylat.*

W. H. Greene (2) erhielt bei der Einwirkung von Natriumoxyd (3) auf Jodäthyl bei 180° *Aethyläther.*

C. Tanret (4) erhielt beim Verdunstenlassen des Aethers von einer Oberfläche von Fliefspapier ein *Hydrat des Aethers* von der Zusammensetzung $C_4H_{10}O \cdot 2H_2O$; es hatte die Temperatur — 3,5°, welche auch als Minimum beim Mischen von Aether und Eis erhalten wird.

Fr. Kessel (5) hat Seine (6) Untersuchungen über gebromte Aethyläther jetzt ausführlich mitgetheilt.

J. Williams (7) giebt eine Methode an, um *reinen Salpetrigsäureäther* aus dem Alkohol, Aldehyd und freie Säure enthaltenden Rohproduct abzuscheiden und eine alkoholische Lösung von bekanntem Gehalte zu medicinischen Zwecken herzustellen.

H. Byasson (8) hat aus einer gröfseren Menge des Reactionsproductes von Chlor auf Alkohol *Trichloracetal* $C_2HCl_3(O.C_2H_5)_2$ abgeschieden und beschreibt die Eigenschaften des letzteren. Das Trichloracetal ist eine helle, bewegliche, bei 197° siedende Flüssigkeit von 1,288 spec. Gew.; es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Glycerin, Aether, Essigsäureäther, Chloroform und Benzol. Beim Anzünden brennt es mit rufsender, grüngesäumter Flamme unter Ausstofsung von Salzsäuredämpfen. Beim Erhitzen auf eine höhere Temperatur oder beim Behandeln mit heifser Schwefelsäure liefert es *Chloral.* Von Alkalien wird es anscheinend, selbst in der Wärme nicht angegriffen; Salpetersäure reagirt heftig auf dasselbe und liefert wahrscheinlich Trichloressigsäure.

(1) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 485. — (2) Compt. rend. **86**, 1141; Bull. soc. chim. [2] **29**, 458; J. pr. Chem. [2] **18**, 208. — (3) Vgl. JB. f. 1877, 522. — (4) Compt. rend. **86**, 765. — (5) Arch. néerland. **13**, 178. — (6) JB. f. 1877, 520. — (7) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 441. — (8) Compt. rend. **87**, 26.

J. Busch (1) erhielt bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf *Tetrachloräther* den schon von Paternò und Pisati (2) dargestellten Aether CCl_2=CCl . O . C_2H_5. Für das aus diesem schon von Denselben gewonnene Bromadditionsproduct CCl_2Br-CClBr . O . C_2H_5 fand Er den Schmelzpunkt 17°; den Siedepunkt des unter theilweiser Zersetzung übergehenden Chloradditionsproducts beobachtete Er bei 190 bis 210°. — Das *Acetylchloralalkoholat* wurde durch alkoholisches Kali unter Abspaltung von Chloroform zerlegt, Cyankalium bildete aus ihm unter Blausäureentwickelung Chlorkalium und dichloressigsaures Kalium.

J. Wislicenus (3) machte Mittheilung über die Darstellung des *Vinyläthyläthers* :

$$CH_2 : CH . O . C_2H_5.$$

Dieser Aether entsteht, wenn man Natrium bei 130 bis 140° auf Chloracetal (4) einwirken läfst, als eine bei 35,5° siedende, nach Aethyläther, Aethylen und Allylalkohol riechende, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche von Wasser nur wenig gelöst wird und seinerseits etwas von diesem aufnimmt. Sein spec. Gew. wurde bei 14,5° gegen Wasser von 17,5° als Einheit = 0,7625 bestimmt. Mit Chlor und Brom (am besten mit Kohlensäure verdünnt) vereinigt der Aether sich zu *Dichlor-* resp. *Dibromäther*. Der letztere ist eine zwischen 140 und 150° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit, welche mit Natriumäthylat das schon von Pinner (5) aus Acetal und Brom direct dargestellte, bei 170° siedende *Bromacetal* liefert. — Durch geringe Mengen Jod findet eine Verdickung der Masse statt durch Bildung von Polymerisations- und Condensationsproducten. Durch mäfsig verdünnte Schwefelsäure wird der Vinyläthyläther in Aldehyd und Aethylschwefelsäure resp. Aethylalkohol verwandelt. Dieselbe Umwandlung scheint allmählich schon durch die Einwirkung von Wasser, besser durch eine genau hergestellte Lösung von Silbernitrat

(1) Ber. 1878, 445. — (2) JB. f. 1872, 303; vgl. auch die Bemerkung von Paternò, Ber. 1878, 750. — (3) Ann. Chem. 192, 106. — (4) Lieben, JB. f. 1867, 544. — (5) JB. f. 1872, 436.

in Ammoniak stattzufinden. — Neben dem Vinyläthyläther entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Chloracetal das von Lieben entdeckte *Aethenyltriäthylat* $CH_2.(OC_2H_5)CH.(OC_2H_5)_2$, welches jedoch nicht in reinem Zustande erhalten wurde.

St. Stempnewsky (1) stellte Versuche über die Darstellung von *Glycol* nach der Methode von Zeller und Hüfner (2) an. Beim Kochen von 188 g Aethylenbromid, 112 g Aetzkali und 1 l Wasser war schon nach 6 Stunden alles Aethylenbromid verschwunden. Es war jedoch kein Glycol, sondern nur Bromwasserstoff und *Bromäthylen* C_2H_3Br entstanden. Letzterer Körper trat nun auch beim Kochen von Aethylenbromid mit Wasser und Potasche auf und nimmt Er an, daſs das Kaliumcarbonat sich theilweise dissociirt, und daſs das frei werdende Alkali die Bildung von Bromäthylen und den Verlust an Glycol veranlaſst. Entgegen den Angaben von Lietzenmayer (3) beobachtete Er auch das Auftreten von Kohlensäure. Auch mit Soda (4) aber nicht mit Baryumcarbonat konnte Stempnewsky aus Aethylenbromid Glycol erhalten.

Nach F. Flawitzky (5) zerfallen die *Glycole* unter dem Einflusse verdünnter Schwefelsäure (gleiche Thl. H_2SO_4 und Wasser) in derselben Weise wie durch andere wasserentziehende Mittel (P_2O_5 oder $ZnCl_2$) und erweist sich diese Methode der Wasserentziehung, welche beim *Trimethyläthylen-* und *Isopropyläthylenglycol* ausgeführt wurde, als die vortheilhafteste.

G. Reinhard (6) hat das Verhalten des *Aethylenalkohols* gegen *Sulfurylchlorid* (7) studirt und dabei *Glycolschwefelsäurechlorid* $C_2H_4\begin{cases}O.SO_2Cl\\OH\end{cases}$ erhalten, ein schweres, farbloses, an der Luft sich schnell bräunendes Oel, welches sich nicht destilliren

(1) Ann. Chem. 192, 240. — (2) JB. f. 1874, 322; f. 1875, 265. — (3) JB. f. 1876, 339. — (4) Nach Zeller und Hüfner soll es nicht gelingen, mit Soda statt Potasche Glycol zu erhalten. — (5) Ber. 1878, 992 (Corresp.) Bull. soc. chim. [2] 29, 214 (Corresp.). — (6) J. pr. Chem. [2] 17, 342. — (7) Vgl. von Demselben das Verhalten von Resorcin gegen Sulfurylchlorid in diesem Bericht.

läfst. In Aether ist es unzersetzt löslich, mit Wasser zerfällt es allmählich in Glycol, Schwefelsäure und Salzsäure. Mit kohlensaurem Kalium entsteht ein leicht zersetzliches Kaliumsalz $C_2H_4\begin{cases}O.SO_2OK\\OH\end{cases}$.

C. Councler (1) erhielt beim Behandeln von Aethylenglycol mit Borchlorid *Aethylenmonoborat* $\left(C_2H_4\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right)_3B$ und Salzsäure : $3C_2H_4(OH)_2 + BCl_3 = B(O.C_2H_4.OH)_3 + 3HCl$. Durch Auflösen in Chloroform, Filtriren und Verdampfen im Vacuum wird das Product gereinigt. Es bildet eine feste gelblichweifse, aus mikroskopischen Blättchen bestehende Masse, welche unlöslich in absolutem Aether ist und durch Wasser Zersetzung in Borsäure und Glycol erfährt.

A. Wurtz (2) hat eine Reihe von Versuchen über die Bildung des *polymeren Aethylenoxyds* (3) angestellt und hat gefunden, dafs dieselbe in einigen Monaten durch ein Stückchen frisch geschmolzenen Aetzkalis oder besser geschmolzenen Chlorzinks vor sich geht. Durch geschmolzenes Chlorcalcium wird Aethylenoxyd nicht in das Polymerisationsproduct umgewandelt, aber gebräunt und zersetzt. Ebensowenig wirken Salzsäure oder Aethylenchlorhydrin polymerisirend.

C. Councler (4) stellte aus Isopropylalkohol und Borsäureanhydrid durch Erhitzen auf 110 bis 120° *Isopropylborat* $(C_3H_7O)_3B$ dar. Dasselbe ist eine leicht bewegliche, dem Aethylborat sehr ähnliche Flüssigkeit, welche bei 140° (corr.) siedet.

Hanriot (5) erhielt bei der Reduction von Chlorhydrin kein Propylglycol, sondern *Polyglycerine*. — Bessere Resultate ergab die Reduction von *Acetylbromhydrin* $C_3H_5\begin{cases}OH\\Br\\C_2H_3O\end{cases}$. Letztere Substanz entsteht leicht bei der Behandlung von Acetylbromid mit Glycerin und siedet unter einem Druck von 10 cm bei 175°.

(1) Ber. 1878, 1106. — (2) Compt. rend. 86, 1176. — (3) JB. f. 1876, 338. — (4) Ber. 1878, 1107. — (5) Compt. rend. 86, 1139.

Um das Reductionsproduct, welches mit den Wasserdämpfen flüchtig, aber in Aether unlöslich ist, zu gewinnen, wird das bei der Reduction angewendete Zink mit Potasche ausgefällt und das Gemenge mit Alkohol behandelt. — Beim Verseifen des so gewonnenen Körpers $C_3H_5\begin{cases}OH\\H\\C_2H_3O\end{cases}$ entsteht das bei 188° siedende *Isopropylglycol* $OH_2 . OH\text{-}CH . OH\text{-}CH_3$.

E. Linnemann (1) giebt an, dafs *Propylglycol* in der zwanzigfachen Menge Wasser gelöst bei zweistündigem Erhitzen auf 210 bis 215° in zugeschmolzenen Röhren keine Veränderung erleidet. Bei Zusatz kleiner Mengen Salzsäure wurde jedoch unter denselben Bedingungen, namentlich in Röhren von 25 cm Länge und 1 cm Breite im Lichten, die zu $^2/_3$ angefüllt waren, *Propylaldehyd* gebildet.

Flawitzky (2) hat gefunden, dafs *Propylenglycol* (3) bei 185,3° siedet und durch Kaliumdichromat schliefslich zu Essigsäure oxydirt wird. Mit wasserentziehenden Mitteln (Chlorzink, Schwefelsäure) erhielt Er nur Propylaldehyd.

A. Senier und A. J. G. Lowe (4) geben eine Erklärung, weshalb beim Vermischen von *Glycerin, Borax* und *Natriumdicarbonat* sich Kohlensäure entwickelt. Sie haben nämlich beobachtet, dafs beim Versetzen einer Boraxlösung mit Glycerin freie Borsäure auftritt. (Vgl. S. 517 in diesem Bericht.)

E. Herter (5) beobachtete, dafs beim Schmelzen von *Glycerin* mit Kalihydrat neben Ameisensäure und Essigsäure (6) *Gährungsmilchsäure* und aus ihr kleine Mengen von *Buttersäure* (7) gebildet werden.

(1) Ann. Chem. **192**, 61; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **77**, 33. — (2) Ber. 1878, 1256 (Corresp.) und 1940 (Corresp.). — (3) Wurtz beobachtete 188 bis 189°. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 819. — (5) Ber. 1878, 1167. — (6) Dumas und Stas, Ann. chim. phys. [4] **73**, 148; Redtenbacher, Ann. Chem. Pharm. **47**, 135; Erlenmeyer und Fischer, Ann. Chem. **191**, 376. (Nach Redtenbacher entsteht *Acrylsäure*, welche nach Erlenmeyer und Fischer Ameisensäure und Essigsäure liefert.) — (7) Zeitschr. physiol. Chem. **2**, 14. (Durch Zersetzung der Milchsäure.)

Nach J. Persoz (1) wird beim Erhitzen von *Glycerin* mit *salzs. Anilin Phenylglyceramin* gebildet.

Hanriot (2) erhielt bei der Einwirkung von Salzsäure auf Glycerin neben dem gewöhnlichen, von Berthelot entdeckten, bei 139° (unter einem Druck von 10 mm) destillirenden *Monochlorhydrin*, in kleinerer Menge eine isomere Verbindung, welche unter denselben Bedingungen bei 146° überging. Diese scheint mit der von Henry aus Allylalkohol und unterchloriger Säure gewonnenen identisch zu sein.

A. L. Thomsen (3) erhielt beim Kochen von 50 g *Epichlorhydrin* mit einer Lösung von 50 g *Kaliumcyanat* in $^1/_2$ l Wasser bis zum Verschwinden des ersteren und Eindampfen der Lösung bis auf $^1/_3$ ihres ursprünglichen Volumens eine in grofsen farblosen, bei 106° schmelzenden Prismen krystallisirende Substanz von der Formel $C_4H_6NClO_2$. Dieselbe ist schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser und Alkohol. Sie kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° bleibt sie unverändert, von Salzsäure bei 150°, Aetzkali oder Ammoniak wird sie in Kohlensäure, Salzsäure, Ammoniak und harzige Substanzen zerlegt. — Mit Essigsäureanhydrid auf 180° erhitzt, geht sie in eine bei 79° schmelzende *Acetylverbindung* $C_6H_8NClO_3$ über, welche schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser und Alkohol löslich ist. Beim Erhitzen mit Anilin wird *Carbanilid* gebildet. Diese Reactionen machen es wahrscheinlich, dafs der obigen Verbindung die Constitution:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH-O \\ | \qquad\qquad \rangle CO \\ CH_2-NH \end{array}$$

zukommt.

J. A. le Bel (4) vervollständigte Seine (5) früheren Mittheilungen über den rechtsdrehenden *Amylalkohol*.

(1) Compt. rend. 87, 81. — (2) Compt. rend. 86, 1139; J. pr. Chem. [2] 18, 207; Bull. soc. chim. [2] 29, 397. — (3) Ber. 1878, 2136. — (4) Compt. rend. 87, 213. — (5) JB. f. 1876, 346.

D. B. Dott (1) hält die Darstellung des *Amylnitrits* (2) aus Amylalkohol und Salpetrigsäureanhydrid für die zweckmäſsigste. Nachdem das Gas genügend lange Zeit durch den Alkohol geleitet ist, wird die Flüssigkeit mit Wasser geschüttelt, vom Wasser befreit, der Rückstand mit kohlens. Natrium behandelt, destillirt und die Fraction 90 bis 100° als Amylnitrit aufgefangen. Die meisten käuflichen Präparate erweisen sich nach Seinen Untersuchungen als sehr arm an reinem salpetrigs. Amyläther.

Nach Flawitzky (3) entsteht aus dem bei 185 bis 190° siedenden *Amylenglycol* (4) aus dem käuflichen Amylen durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure Essigsäure und Propionsäure.

A. Saytzeff und Schirokoff (5) haben aus *Diäthylketon*, Jodallyl und Zink *Diäthylallylcarbinol* dargestellt. Dasselbe verbindet sich mit Brom zu einem Additionsproduct und wird durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure in Diäthylketon, Kohlensäure, Essigsäure und Propionsäure übergeführt.

M. Kaschirsky (6) hat die von W. Winogradoff (7) angewendete Methode zur Darstellung von Alkoholen aus Zinkmethyl und bromirten Säurebromiden auf die höheren Glieder angewendet. Zinkmethyl und α-Brompropionylbromür (siedet unzersetzt bei 155°) liefert einen *Hexylalkohol*, welcher bei 118 bis 119° siedet und unter —25° fest wird. Das aus ihm dargestellte *Chlorür* ging gegen 112° über und erstarrte bei —2°. Der Siedepunkt des *Jodürs* wurde bei circa 140°, der Gefrierpunkt bei — 3° gefunden. Das correspondirende *Hexylen* destillirte zwischen 72 und 74° und ging mit Brom eine feste, bei 169° schmelzende Verbindung ein. Bei der Oxydation lieferte der Alkohol Aceton und Essigsäure und ist demnach wohl *Dimethylisopropylcarbinol* (8). — Aus Zinkmethyl und α-Bromisobutyrylbromür (siedet unzersetzt bei 162 bis 163°) wurde *Pentamethyläthol* erhalten. — Das Bromür der normalen α-Brombutter-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 172. — (2) JB. f. 1874, 352. — (3) Ber. 1878, 679 (Corresp.). — (4) JB. f. 1876, 349. — (5) Ber. 1878, 2158 (Corresp.). — (6) Ber. 1878, 984 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 29, 589 (Corresp.). — (7) JB. f. 1877, 532. — (8) Ber. 1878, 518.

säure lieferte mit Zinkmethyl einen bei 138 bis 140° siedenden, campher- und schimmelartig riechenden *Heptylalkohol*, welcher bei — 30° nicht fest wurde. Er gab ein bei 135 bis 138° siedendes *Chlorür* und ein bei 145 bis 147° unter Zersetzung destillirendes *Jodür*. Das aus ihm erhaltene *Heptylen* siedete bei 92 bis 95° und lieferte mit Brom eine flüssige Verbindung. Bei der Oxydation ging der Alkohol in Aceton, wahrscheinlich Methyläthylketon und Essigsäure über. Hiernach ist er entweder *Dimethylbutylcarbinol* $(CH_3)_2 . COH . CH . (CH_3)(C_2H_5)$, oder *Methyläthylisopropylcarbinol* $(CH_3)(C_2H_5)COH . CH . (CH_3)_2$.

D. Pawlow (1) hat zur Bestätigung Seiner (2) Ansicht, dafs das von Ihm aus Tetramethyläthylenbromid erhaltene *Tetramethyläthylenglycol* mit *Pinakon* aus Aceton identisch sei, dieses Glycol durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Pinakolin und letzteres durch Oxydation in Trimethylessigsäure übergeführt.

O. Hecht und J. Munier (3) stellten *Hexylenglycol* (aus Mannit) durch 36 stündiges Kochen von 20 g (Mannit-) Hexylenbromür mit 11,5 Kaliumcarbonat und 140 g Wasser am Rückflufskühler unter Zusatz kleiner Mengen sehr verdünnter Kalilauge dar. Durch Neutralisiren mit Kohlensäure, Sättigen des Filtrats mit Potasche und Ausschütteln mit Aether wurden 2,5 g reines, bei ungefähr 207° siedendes Glycol gewonnen. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure ging dasselbe in ein Gemenge von Essigsäure und Buttersäure über.

L. Henry (4) hat eine Monographie über *Propargylalkohol* (5) und dessen Derivate veröffentlicht, in welcher Er die früheren, von Ihm gemachten Beobachtungen über jene Körper zusammengefafst hat.

(1) Ber. 1878, 1258 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 30, 26 (Corresp.). — (2) Ber. 1878, 512. — (3) Ber. 1878, 1154. — (4) Ann. de la soc. scientif. de Bruxelles 1878. — (5) JB. f. 1872, 325; f. 1873, 330; f. 1874, 343; f. 1875, 271.

L. Prunier (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Quercit* fortgesetzt und ausführlich mitgetheilt. Von wässeriger Kalilauge wird der Quercit selbst beim Erwärmen so gut wie gar nicht angegriffen. Beim Schmelzen mit *Kalihydrat* liefert er bei 200 bis 250° je nach der Temperatur *Chinon* (resp. Hydrochinon oder Chinhydron), *Pyrogallussäure*, bei stärkerem Erhitzen auch *Oxalsäure*, *Malonsäure*, *Ameisensäure*, *Essigsäure* und *Kohlensäure*. — Durch Erhitzen von Quercit (1 Thl.) mit Eisessig (2 bis 3 Thl.) bei 100° während mehrerer Tage oder bei 120° während 12 Stunden erhielt Er ein *Monoacetat* $C_8H_{14}O_6$. Das *Triacetat* wurde bei einer Temperatur von 130 bis 140° und einem Ueberschuſs an Eisessig (1 Thl. Quercit auf 8 bis 10 Thl. Essigsäure und etwas Essigsäureanhydrid), das *Pentacetat* bei 150° und bei Anwendung von Essigsäureanhydrid (10 Thl. auf 1 Thl. Quercit) dargestellt. Diese *Acetate* (3) sind feste amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Körper. — Verdünnte Salzsäure löst den Quercit auf ohne ihn zu verändern. Mit concentrirter *Salzsäure* liefert er je nach der Concentration der letzteren und der Temperatur verschiedene Chlorhydrine. Das *Monochlorhydrin* $C_6H_{11}O_4Cl$ entsteht bei mehrtägigem Erhitzen von Quercit mit concentrirter, bei 10° gesättigter Salzsäure auf 100° in kleiner Menge und bildet einen weiſsen krystallinischen, bei 198 bis 200° schmelzenden Körper, welcher in Aether und Alkohol löslich ist und von dem letzteren Lösungsmittel sowie von Wasser Zersetzung erleidet. Beim Erwärmen auf 115° wird das *Trichlorhydrin* $C_6H_9O_2Cl_3$ gebildet, welches in langen flachen, bei 155° schmelzenden Nadeln anschieſst. — Bei weiterer Einwirkung der Salzsäure entsteht hieraus das *Pentachlorhydrin* $C_6H_7Cl_5$, welches in langen dünnen Nadeln krystallisirt; es ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol und schmilzt bei 102°. — In den Mutterlaugen von den Chlorhydrinen findet sich das syrupförmige, in Alkohol lösliche *Mono-*

(1) Ann. chim. phys. [5] 15, 5; Compt. rend. 86, 338, 1460; Bull. soc. chim. [2] 29, 312. — (2) JB. f. 1876, 848; f. 1877, 905. — (3) Vgl. Hemann, JB. f. 1875, 799; f. 1877, 585.

chlorhydrin des Quercitans $C_6H_9O_3Cl$, welches beim Behandeln mit Barytwasser in *Quercitan* $C_6H_{10}O_4$ übergeführt werden kann. — Bei der Einwirkung von concentrirter Bromwasserstoffsäure (D = 1,70) auf Quercit entsteht bei 100° zunächst das *Monobromhydrin* des Quercits und wahrscheinlich auch des Quercitans, bei höherer Temperatur *Chinon* resp. dessen *Bromderivate*, *Phenol* und *Benzol*. Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Quercit und die von Prunier aus Seinen Beobachtungen abgeleiteten Schlüsse ist schon früher berichtet worden.

W. J. Lewis (1) hat die Krystallform des *Quercits* von Neuem bestimmt und gröſstentheils die Angaben von Sénarmont (2) bestätigt. Die Krystalle sind hemimorph und positiv. Die optischen Achsen liegen in der Symmetrieebene. Die Winkel der optischen Achsen wurden in der Luft für rothe und blaue Strahlen 55°17′ resp. 58°20½′ gefunden. Die beobachteten Formen sind (100), (110), (001), (011), ($\bar{1}$01). Die Prismenflächen sind parallel (100) gestreift und ist ihre Spaltbarkeit parallel ($\bar{1}$01). a : b : c = 1 : 1,241 : 0,95. Derselbe konnte die Krystallform des *Inosits* nur annähernd bestimmen und fand hierbei (010), (110), (210), (410), (101), ($\bar{1}$01), (012) und a : b : c = 1,0802 : 1 : 0,7869.

J. Giglioli (3) macht Mittheilungen über die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf *Mannit*.

L. Berend (4) wies nach, daſs der von C. Liebermann und Hörmann (5) durch Spaltung des Glycosids der Gelbbeeren mit Säuren erhaltene und als *Rhamnodulcit* bezeichnete Zucker mit dem von Hlasiwetz und Pfaundler aus Quercitrin dargestellten *Isodulcit* (6) identisch ist. Der Schmelzpunkt wurde bei 92 bis 93° (Liebermann und Hörmann) und 93 bis 94° (Berend) beobachtet, während Hlasiwetz und Pfaundler 105 bis 110° angaben. Die Drehung

(1) Phil. Mag. [5] **20**, 139. — (2) JB. f. 1857, 505. — (3) Dieser JB. : Glycoside. — (4) Ber. 1878, 1353. — (5) Ber. 1878, 952. — (6) JB. f. 1863, 585.

nach rechts wurde von Liebermann und Hörmann α_D = + 8,07, von Berend = + 8,04 bestimmt, während Hlasiwetz und Pfaundler + 7,63 fanden.

R. S. Dale und C. Schorlemmer (1) machten die Mittheilung, dafs *Isodulcit* beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure neben einer theerartigen Masse eine schwere jodhaltige, aus mehreren Körpern bestehende Flüssigkeit und beim Erhitzen mit Salzsäure ebenfalls theerartige Producte liefert.

Nach C. Councler (2) entsteht beim Erhitzen von gewöhnlichem reinem *Caprylalkohol* (Siedepunkt 180°) mit Borsäureanhydrid auf 170° ein Product, das bei der Destillation Borsäure und *Methylhexylketon* (Siedepunkt 171°) liefert.

P. und A. Saytzeff (3) haben durch Zusammenbringen von normalbutters. Aethyl, Jodallyl und granulirtem Zink *Diallylpropylcarbinol* dargestellt. Der Alkohol, dessen Ausbeute 20 Proc. der theoretischen Menge nicht übersteigt, ist in reinem Zustande eine farblose Flüssigkeit, welche unter 756,7 mm Barometerstand bei 194° siedet, bei öfter wiederholtem Destilliren unter Wasserabscheidung sich theilweise zersetzt und einen charakteristischen, etwas sauren und terpentinartigen Geruch besitzt. Sein spec. Gewicht ist bei 0° = 0,8707, bei 20° auf Wasser bei 0° bezogen = 0,8564 und der Ausdehnungscoëfficient = 0,0089. Diallylpropylcarbinol verbindet sich sehr energisch mit Brom; das Additionsproduct ist jedoch äufserst unbeständig. Wird zu dem durch viel Aether verdünnten Alkohol die theoretische Menge Brom bei 0° hinzugesetzt und die Lösung unter einen Exsiccator gestellt, so beginnt selbst unter diesen Bedingungen mit zunehmender Concentration der Lösung eine starke Zersetzung und reichliche Bromwasserstoffentwicklung. Dieser Umstand verhinderte es, die Menge des addirten Broms genau zu bestimmen. Durch Kaliumdichromat und Schwefel-

(1) Ber. 1878, 1197. — (2) Ber. 1878, 1108. — (3) Ann. Chem. 196, 362; Ber. 1878, 1259 (Corresp.).

säure wird der Alkohol in Kohlensäure, Buttersäure, Essigsäure und in zwei andere mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige Säuren verwandelt. Von den letzteren krystallisirt die eine in nadelförmigen Krystallen, die andere ist bisher nur in der Form eines dickflüssigen Syrups erhalten worden.

Dieselben (1) haben durch Einwirkung von Jodallyl und Butyron auf granulirtes Zink *Dipropylallylcarbinol* dargestellt. Der Alkohol siedet bei 192° (769 mm bei 0°), addirt zwei Atome Brom, ist mit Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, in Wasser aber unlöslich und hat bei 0° das spec. Gewicht 0,8602, bei 24° (bezogen auf Wasser von 0°) 0,8427 und den Ausdehnungscoëfficienten 0,00086. Der *Essigäther* dieses Alkohols siedet bei 210° (751 mm bei 0°); sein spec. Gewicht ist bei 0° = 0,8903, bei 21° (auf Wasser bei 0° bezogen) = 0,8733 und sein Ausdehnungscoëfficient = 0,00092. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure geht der Alkohol in Butyron, Propionsäure, Buttersäure und eine andere nichtflüchtige, nicht näher untersuchte Säure über.

E. O. Beckmann (2) stellte durch Oxydation von *Dialkylsulfiden* R_2S und *Sulfoxyden* R_2SO (3) *mit übermangans. Kalium* die entsprechenden *Sulfone* R_2SO_2 dar und gab Näheres über das Verhalten der letzteren an. Die von Ihm beobachteten Siedepunkte der Sulfide und Schmelzpunkte der Sulfoxyde sind in folgender Tabelle zusammengestellt :

	Siedepunkt der Sulfide :	Schmelzpunkt d. Sulfoxyde :
Dimethyl-	37,1 bis 37,5°	?
Methyläthyl-	68°	?
Diäthyl-	91,9°	?
Diisopropyl-	120,5°	?
Aethylamyl-	159,7 bis 160,1°	?
Diisobutyl-	170,5°	68,5°
Diisoamyl-	213 bis 214°	37°
Aethylphenyl-	204°	?

(1) Ber. 1878, 1939 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **30**, 537 (Corresp.). — (2) J. pr. Chem. [2] **17**, 439; im Ausz. auch Ber. 1878, 1687. — (3) Vgl. A. Saytzeff, JB. f. 1866, 528; N. Grabowsky, JB. f. 1875, 274; Claesson, J. pr. Chem. [2] **15**, 194; Claus und Kuehtze, JB. f. 1875, 268.

Die Sulfone wurden aus dem Reactionsproduct nach beendigter Oxydation stets mit Aether extrahirt. Während die Sulfoxyde in der Hitze Zersetzung erleiden, durch Zink und verdünnte Schwefelsäure sowie Jodwasserstoffsäure reducirt, durch Fünffach-Chlorphosphor unter Rückbildung der Sulfide heftig angegriffen und durch übermangans. Kalium oxydirt werden, lassen sich die Sulfone (1) hingegen unzersetzt destilliren und zeigen sich gegen die angeführten chemischen Agentien äufserst beständig. Das *Dimethylsulfon* schiefst aus Alkohol in langen dicken, farblosen, glänzenden, bei 109° schmelzenden Nadeln an. — Das *Methyläthylsulfon* löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform, wenig in kaltem Aether und Schwefelkohlenstoff und krystallisirt aus Aether in feinen glänzenden, bei 36° schmelzenden Nadeln. *Diäthylsulfon* krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Tafeln. Das in Wasser leicht lösliche *Diisopropylsulfon* schmilzt bei 36°. *Isoamyläthylsulfon* ist eine dickliche, farb- und geruchlose Flüssigkeit von 1,0315 spec. Gewicht bei 18°, die in einer Kältemischung zu einer blendend weifsen, bei + 13,5° schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Sein Siedepunkt liegt bei 270°. — Das diesem sehr ähnliche *Diisobutylsulfon* schmilzt bei 17°, besitzt bei 18° das spec. Gewicht 1,0056 und siedet bei 265°. — *Diisoamylsulfon* krystallisirt in langen luftbeständigen, büschelförmig gruppirten, bei 31° schmelzenden Nadeln. Es ist wenig mit den Wasserdämpfen flüchtig und siedet bei 295°. Von kaltem wie von heifsem Wasser und wässerigen Lösungen der Alkalien wird das Sulfon nur wenig, von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff aber in fast jedem Verhältnisse aufgenommen. Es ist ferner leicht löslich in concentrirter Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure, wird aber aus diesen Lösungen durch Wasser ausgeschieden. — Das durch Oxydation des *Phenyläthylsulfids*, einer aus Natriumphenylmercaptid und Jodäthyl dargestellten,

(1) Nach Grabowsky soll normales Dibutylsulfon durch Zink und Salzsäure reducirt werden. JB. f. 1875, 274; vgl. A. Saytzeff, JB. f. 1866, 529.

bei 204° siedenden stark lichtbrechenden Flüssigkeit, erhaltene *Phenyläthylsulfon* bildet farb- und geruchlose dicke, bei 42° schmelzende Tafeln. Es ist schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sowie in concentrirter Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure. — Beckmann machte ferner Mittheilung über die Darstellung und Eigenschaften des von Ewerlöff (1) entdeckten *Aethylendiäthylsulfids (Aethylenschwefeläthyls)* $C_2H_4(SC_2H_5)_2$ und des daraus mit Salpetersäure erhaltenen *Aethylendiäthylsulfoxyds* $C_2H_4\langle{}^{SOC_2H_5}_{SOC_2H_5}$. Letzteres ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Das Aethylendiäthylsulfid wird mit übermangans. Kalium bei gewöhnlicher Temperatur in *Aethylendiäthylsulfon* $C_2H_4\langle{}^{SO_2 . C_2H_5}_{SO_2 . C_2H_5}$ umgewandelt, welches schwer in Wasser und Alkohol in der Kälte, leicht in der Wärme löslich ist und von Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nur wenig aufgenommen wird. Es ist leicht in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, schwieriger in Salzsäure, noch schwieriger in Essigsäure löslich. Es krystallisirt in kurzen harten farblosen, bei 136,5° schmelzenden Nadeln und ist unzersetzt flüchtig. — Bei der Einwirkung von *concentrirter Salpetersäure* (2) auf die Sulfide entstanden keine Sulfone, sondern die Sulfoxyde. Letztere verbinden sich mit concentrirter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur zu unbeständigen, durch Wasser leicht zerlegbaren Verbindungen, welche aus 1 Mol. Sulfoxyd und 1 Mol. HNO_3 bestehen. Beckmann erhielt derartige salpeters. Verbindungen aus *Diäthylsulfoxyd, Diisobutylsulfoxyd* und *Aethylendiäthylsulfoxyd* in Gestalt von dickflüssigen Syrupen. — *Diisoamylsulfoxyd* ging beim Erhitzen mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht auf 150° theilweise in *Isoamylsulfosäure* über.

(1) JB. f. 1871, 394. — (2) Vgl. A. Saytzeff, JB. f. 1866, 528; f. 1867, 539; N. Grabowsky, JB. f. 1875, 274.

Beckmann hat auch das Verhalten derjenigen Sulfide, welche einen Säurerest und einen Alkylrest enthalten, gegen übermangans. Salze geprüft. Auf *Thiacetsäureäthyläther (Acetyläthylsulfid)* (1) wirkt übermangans. Kalium nur wenig ein, dagegen wird eine selbst verdünnte Lösung des Silbersalzes sofort entfärbt unter Bildung von *Essigsäure* und *Aethylsulfosäure*. Auf *Thiobenzoësäureïsoamyläther (Benzoylisoamylsulfid)* wirken die übermangans. Salze des Kaliums und Silbers selbst bei Wasserbadwärme nur wenig ein. Hingegen wird *Thiobenzoësäureäthyläther (Benzoyläthylsulfid)* (2) durch übermangans. Silber bei Gegenwart von Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in *Benzoësäure* und *Aethylsulfosäure* verwandelt. Auf *Thiacetsäureanhydrid (Diacetylsulfid)* (3) wirkt *Baryumsuperoxyd* (4) unter Feuererscheinung ein. Bei der Verdünnung des Anhydrids mit der zehnfachen Menge Aether tritt erst nach einiger Zeit unter gelinder Wärmeentwicklung Reaction ein und es wird *Acetylsupersulfid* $(C_2H_3O.S)_2$ gebildet, wahrscheinlich nach der Gleichung :

$$2(C_2H_3O)_2S + BaO_2 = (C_2H_3OS)_2 + (C_2H_3O_2)_2Ba.$$

Aromatische Alkohole.

K. Kraut (5) erhielt durch Kochen von *Cuminalkohol* mit Zinkstaub gewöhnliches *Cymol* (6). Hierzu machen E. Paternò und P. Spica (7) eine Bemerkung.

A. Breuer und Th. Zincke (8) haben Ihre (9) Unter-

(1) Vgl. JB. f. 1868, 517. — (2) Tüttscheff, JB. f. 1863, 488. — (3) Kekulé, JB. f. 1854, 435; f. 1862, 248. — (4) Vgl. die Untersuchungen von Brodie (JB. f. 1863, 317) über die Einwirkung von Baryumsuperoxyd auf Essigsäureanhydrid. — (5) Ann. Chem. **192**, 222. — (6) Vgl. R. Meyer, JB. f. 1877, 378. — (7) Gazz. chim. ital. **8**, 503. — (8) Ber. 1878, 72. — (9) JB. f. 1876, 430.

suchungen über *Hydrobenzoïne* fortgesetzt. Hierüber ist schon im Bericht des vorigen Jahres (1) referirt worden.

Dieselben (2) haben die Untersuchungen von C. Wachendorff und Th. Zincke (3) sowie P. Hunaeus und Th. Zincke (3) über *Styrolenalkohol* fortgesetzt. Zunächst theilen Sie Versuche über die Darstellung desselben mit und gehen dann zu den aus ihm erhaltenen *Pinakolinen* über. Beim Kochen des Alkohols mit verdünnter Schwefelsäure (1 Schwefelsäure auf 5 Wasser) wird ein als *α-Pinakolin* bezeichneter Körper von der Constitution :

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH \\ \;\;|\;\;\;\;\; \rangle O \\ \;CH_2 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} C_6H_5\text{-}CH\text{-}O\text{-}CH\text{-}C_6H_5 \\ |\qquad\quad \backslash \\ HCH\text{-}O\text{-}HCH \end{array}$$

erhalten, welcher durch Aether ausgezogen und nach dem Ausschütteln mit saurem schwefligs. Natrium durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt, ein dickes, schwach gelbliches, in Wasser unlösliches Oel bildet, welches unter 50 mm Druck bei etwa 260° siedet. Beim Kochen mit 20 procentiger Schwefelsäure, concentrirter Salzsäure, Acetylchlorid oder Benzoylchlorid geht es in das *β-Pinakolin* des Styrolenalkohols, C_6H_5-CH_2-COH über, das mit dem von Radziszewsky aus phenylessigs. und ameisens. Calcium erhaltenen *Phenylacetaldehyd* identisch ist. Beide Pinakoline gehen beim Kochen mit Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, in einen bei 101 bis 101,5° schmelzenden *Kohlenwasserstoff* $C_{16}H_{12}$ (Ausbeute 60 bis 70 Proc. der theoretischen) über, der aus Alkohol in feinen glänzenden Blättchen krystallisirt. Derselbe (4) ist mit den Wasserdämpfen flüchtig, in den bekannteren Lösungsmitteln leicht löslich und destillirt unzersetzt bei 345 bis 346°. — Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure geht derselbe in ein bei 109 bis 110° schmelzendes, aus Alkohol in goldgelben Nadeln krystallisirendes *Chinon* $C_{16}H_{10}O_2$ über, das leicht in Benzol, Chloroform, Eisessig und

(1) JB. f. 1877, 542. — (2) Ber. 1878, 1899. — (3) JB. f. 1877, 539. — (4) Vgl. auch Ber. 1878, 1995 und bei Chinone in diesem Bericht.

Aether, schwer in Ligroïn löslich ist und unzersetzt destillirt werden kann. Bei mehrstündigem Erhitzen mit wässeriger schwefliger Säure auf 120 bis 130° geht das Chinon in das *Chinhydron* $C_{32}H_{22}O_4$ über, welches stahlblaue, undurchsichtige dicke Nadeln bildet, die leicht in heifsem Benzol, weniger in Petroleumäther löslich sind. Alkohol löst es ebenfalls leicht auf, aber die Lösung enthält nur Chinon, selbst bei Gegenwart von schwefliger Säure. Mit saurem schwefligs. Natrium liefert das Chinon eine in feinen farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche leicht löslich in Wasser und Alkohol ist und nur langsam durch verdünnte Säuren zersetzt wird.

D. Pawlow (1) wies nach, dafs *Pinakon* mit *Tetramethyläthylenglycol* identisch ist. — *Tetramethyläthylen* ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche sich mit Brom zu einem bei 140° unter Zersetzung schmelzenden *Tetramethyläthylendibromid* $C_6H_{12}Br_2$ verbindet; aus letzterem wurde durch Silberacetat das Glycol erhalten. Dieses *Hexylen* siedet bei 73° (760 mm Barometerstand) und besitzt das spec. Gewicht 0,712. Das *Chlorhydrat* besteht aus einer nach Terpentin riechenden, öligen Flüssigkeit, welche bei 112° (ganzer Faden im Dampf; Barometerstand 749 mm bei 0°) siedet, bei 0° das spec. Gewicht 0,8966, bei 19° das spec. Gewicht 0,8784 besitzt, und die in der Kälte krystallinisch erstarrt. Das *Jodhydrat* siedet bei 140° und erstarrt beim Abkühlen zu langen feinen Nadeln; sein spec. Gewicht ist bei 0° = 1,3939, bei 19° = 1,3725. Durch Chromsäure wird das Hexylen bei Zimmertemperatur und langer Einwirkung zu *Aceton* oxydirt. — *Dimethylisopropylcarbinol*, aus dessen Jodür das beschriebene Hexylen erhalten wurde, siedet bei 117° (Barometerstand 744 mm bei 0°), schmilzt und erstarrt bei —14° und besitzt bei 0° das spec. Gewicht 0,8387, bei 19° 0,8232. Prjanischnikow hatte wahrscheinlich ein mit Amylalkohol verunreinigtes Product unter den Händen (2).

(1) Mélanges phys. chim. **IX**, 45. — (2) JB. f. 1871, 421.

C. Engler (1) stellte *Thiobenzpinakon* $(C_6H_5CHSC_6H_5)_2$ dar durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffschwefelammonium auf Benzophenon. Diese Verbindung ist identisch mit der von Behr (2) aus *Benzophenonchlorid* und Kaliumsulfhydrat erhaltenen; sie schmilzt bei 151° und wird durch molekulares Kupfer in alkoholischer Lösung in *Tetraphenyläthan* verwandelt. Das wirkliche *Thiobenzophenon* $(C_6H_5)_2CS$ entsteht als Nebenproduct bei der Behr'schen Reaction und findet sich in den Mutterlaugen des Thiopinakons; es bildet sich auch bei Einwirkung von Kaliumsulfid auf *Benzophenonchlorid*. Thiobenzophenon krystallisirt in kleinen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 146,5°; von Kupfer wird es in alkoholischer Lösung (3) nicht angegriffen, durch Schwefelwasserstoff, vorzüglich durch nascenten, wird es unter gleichen Verhältnissen in das Thiopinakon übergeführt. Das letztere erhielt Engler auch bei Einwirkung von Schwefelkalium auf das *Chlorid* des *Benzhydrols* und von *Schwefelphosphor* auf *Benzhydrol* selbst, im letzten Falle neben *Diphenylmethylsulfhydrat*. Dieses, ein nicht destillirbares Oel, läfst sich durch Aether zum Theil von jenem trennen, in ätherischer Lösung giebt es mit Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag von der Formel $[(C_6H_5)_2CHS]_2Hg$. — Durch Chromsäure werden das Thioketon sowohl wie das Thiopinakon zu Benzophenon oxydirt. — Die Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf Benzophenon ist erst nach mehreren Wochen beendet; die alkoholische Flüssigkeit mufs immer von Neuem mit Schwefelwasserstoff gesättigt werden.

(1) Ber. 1878, 922; vgl. „Tetraphenyläthan". — (2) JB. f. 1872, 468. — (3) Bei Anwendung nicht absoluten Alkohols entsteht in geringer Menge *Tetraphenyläthan*.

Phenole.

N. Menschutkin (1) hat für die *Anfangsgeschwindigkeiten und Grenzen* (vgl. Alkohole der Fettreihe in diesem Bericht S. 513) von *Phenolen* folgende Zahlen gefunden :

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenze
Phenol	1,45	8,64
Parakresol	1,40	9,54
Thymol	0,55	9,46
α-Naphtol	?	6,16.

Hiernach verhalten sich die Phenole wie ungesättigte tertiäre Alkohole.

P. Degener (2) hat eine Reihe von Versuchen über die Ausbeute an *Phenol* beim Schmelzen von Benzolsulfosäure mit Alkali unter verschiedenen Verhältnissen angestellt. Er hat gefunden, dafs die intensivste Phenolbildung bei ausschliefslicher Anwendung von Kali stattfindet und dafs die Menge des Phenols proportional der Temperatur und der Quantität jenes Alkalis wächst. Unter sonst gleichen Bedingungen geht die Umsetzung bei Anwendung von Natron in ungemein geringerem Mafse vor sich, steigert sich jedoch auch mit erhöhter Temperatur und mit vermehrtem Natronzusatz. Bei gleichzeitiger Anwendung von Kali und Natron ist die Ausbeute an Phenol allerdings gröfser als bei alleinigem Gebrauch von Natron, bleibt aber weit hinter der zu erwartenden mittleren Ausbeute zurück. Die beste Ausbeute (96,23 Proc. der theoretischen) wurde beim Schmelzen von 1 Mol. benzolsulfos. Kalium mit 6 Mol. Kali bei 252° erhalten.

E. Baumann (3) hat Seine (4) Untersuchungen über die Aetherschwefelsäuren der Phenole ausführlich mitgetheilt. Um das *phenolschwefels. Kalium* aus Pferdeharn zu gewinnen, werden 50 bis 100 l des letzteren zum Syrup eingedampft und dann mit 90procentigem Alkohol aufgenommen; der wieder zum

(1) Ber. 1878, 2151. — (2) J. pr. Chem. [2] 17, 394. — (3) Ber. 1878, 1907; Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, 335. — (4) JB. f. 1876, 449 u. 929.

Syrup verdunstete Auszug wird mehrere Tage lang einer möglichst niederen Temperatur (am besten unter 0°) ausgesetzt; die Flüssigkeit erstarrt nach einiger Zeit zu einem dünnen Krystallbrei, der nach dem Absaugen durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Aus den dabei erhaltenen Mutterlaugen wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol phenolschwefels. Kalium gewonnen, dem aber immer noch mehr oder weniger *kresolschwefels. Kalium* beigemengt ist, das den Hauptbestandtheil der aus Pferdeharn erhaltenen Krystalle ausmacht. — Vollkommen rein kann es jedoch aus dem Harn von Menschen oder Hunden, welche mit Phenol behandelt wurden, erhalten werden. Zu diesem Zweck werden 8 bis 10 l zum Syrup verdunstet, der Rückstand mit 96procentigem Alkohol aufgenommen, die Lösung mit alkoholischer Oxalsäure, so lange noch ein Niederschlag entsteht, versetzt und das Filtrat davon nach Zusatz von Aetzkali eingedampft und in der Kälte der Krystallisation überlassen. — Um das *phenolschwefels. Kalium* künstlich darzustellen, werden 100 Thl. Phenol mit 60 Thl. Kaliumhydroxyd und 80 bis 90 Thl. Wasser in einem geräumigen Kolben erhitzt, dann auf 60 bis 70° erkalten gelassen und 8 bis 10 Stunden bei 60 bis 70° mit 125 Thl. Kaliumpyrosulfat digerirt. Der Inhalt des Kolbens wird nun mit siedendem Alkohol von 95 Proc. extrahirt und heiſs filtrirt. Das Filtrat erstarrt beim Erkalten zu einem Brei glänzender Krystallblättchen von phenolschwefels. Kalium, das durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. Die Ausbeute beträgt 25 bis 30 Proc. des angewandten Phenols. — Das phenolschwefels. Kalium löst sich in 7 Thl. Wasser von 15°, in kaltem absolutem Alkohol ist es kaum, in kochendem etwas leichter löslich, aus heiſsem Weingeist krystallisirt es in kleinen, glänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen, aus Weingeist von 60 Proc. in groſsen wasserhellen, rhombischen Tafeln. Beim Aufbewahren an feuchter Luft, beim Kochen der wässerigen Lösung mit starken Mineralsäuren, selbst bei längerer Einwirkung von Essigsäure, sowie auch beim Erhitzen mit Wasser über 100° in geschlossenen Gefäſsen wird es in Phenol und Kaliumdisulfat zerlegt ($C_6H_5 . O . SO_2 . OK +$

$H_2O = C_6H_5OH + KHSO_4$). Gegen Alkalien zeigt es sich in wässeriger oder alkoholischer Lösung sehr beständig und wird nur langsam zersetzt. Beim Erhitzen für sich gegen 150 bis 160° wird es fast vollständig in das isomere *phenol-p-sulfos. Kalium* umgewandelt. — Die freie *Phenolschwefelsäure* ist sowie ihr *Natriumsalz* sehr unbeständig. — Das ebenfalls im Pferdeharn vorkommende *kresolschwefels. Kalium* (siehe oben) ist etwas schwerer in Wasser und Alkohol löslich als die entsprechende Verbindung der Phenolschwefelsäure, zeigt aber gegen Wasser, Säuren und Alkalien dasselbe Verhalten, nur zersetzt es sich beim Aufbewahren rascher und wird auch bei der Fäulnifs des Pferdeharnes allmählich gespalten. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht *p-Oxybenzoësäure*. (Das *Kaliumsalz* der *Orthokresolschwefelsäure* aus reinem Orthokresol und Kaliumpyrosulfat dargestellt bildet gleichfalls glänzende Blättchen, die in Wasser und Alkohol etwas leichter löslich als die Paraverbindung sind.) Die trocknen Kaliumsalze der Kresolschwefelsäuren gehen beim Erhitzen auf 140 bis 150° in Sulfosäuren über, deren Lösungen durch Eisenchlorid tief blau gefärbt werden. — *Resorcin* liefert mit Kaliumpyrosulfat eine *Mono-* und *Diäthersäure*. Zur Darstellung derselben werden in eine Lösung von 20 Thl. Aetzkali in 25 Thl. Wasser 20 Thl. Resorcin eingetragen und die erkaltete Mischung mehrere Stunden mit 45 Thl. Kaliumpyrosulfat geschüttelt, dann auf dem Wasserbade erwärmt und mit nicht mehr als dem doppelten Volumen 90 procentigen Alkohols extrahirt. Das Filtrat wird mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt und so das diätherschwefels. Salz ausgefällt, während das Salz der Monoäthersäure in den Mutterlaugen bleibt. — Das *resorcindiätherschwefels. Kalium* ist leicht löslich in Wasser; es krystallisirt in wasserfreien farblosen feinen Nadeln und giebt in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid keine Reaction. Beim Eindampfen mit Essigsäure wird es nicht verändert, mit Salzsäure tritt Spaltung in Resorcin und Schwefelsäure ein. Das *Barymsalz* $C_6H_4(SO_4)_2Ba$ wird aus seiner wässerigen Lösung durch Alkohol in weifsen Nadeln gefällt und wird durch Salzsäure ebenfalls leicht zersetzt. — Das

resorcinmonoätherschwefels. Kalium krystallisirt aus Alkohol in dünnen farblosen Tafeln, aus Wasser in Zwillingskrystallen, die dem asymmetrischen System angehören. Das Salz wird leicht schon beim Stehen der wässerigen Lösung oder Erwärmen mit verdünnter Essigsäure zersetzt. Mit Eisenchlorid wird es violett gefärbt. — Das auf analoge Weise erhaltene *Kaliumsalz* der *Brenzcatechindiätherschwefelsäure* ist ein in absolutem Alkohol unlösliches Krystallpulver, dessen wässerige Lösung mit Eisenchlorid keine Farbenreaction zeigt, das *Kaliumsalz* der *Monoätherschwefelsäure des Brenzcatechins* krystallisirt nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung in glänzenden Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind; die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Das *Kaliumsalz* der *Monoätherschwefelsäure des Hydrochinons* krystallisirt in rhombischen Tafeln. — Das *Kaliumsalz* der *Pyrogallolmonoätherschwefelsäure* $C_6H_3\langle{}^{(OH)_2}_{O.SO_2.OH}$ wird gebildet, wenn 25 Thl. Pyrogallol in eine abgekühlte Lösung von 33 Thl. Aetzkali in dem gleichen Gewichtstheil Wasser eingetragen, dann unter Schütteln mit 70 Thl. fein gepulvertem Kaliumpyrosulfat versetzt und 2 bis 3 Stunden bei 60° digerirt werden. Darauf wird die Masse mit Schwefelsäure so lange versetzt, bis sie nur noch schwach alkalisch reagirt und mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols extrahirt, sodann aus dem Filtrat mit absolutem Alkohol zuerst ein in Flocken sich absetzender Niederschlag und endlich das Kaliumsalz ausgefällt. Dieses ist luftbeständig, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich, krystallisirt in farblosen Nadeln und wird durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Pyrogallol und Schwefelsäure gespalten. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine sattgrüne Färbung, die durch Alkali zuerst in eine blaue, dann in eine violette übergeht. — *Salicylsäureätherschwefelsaures Kalium* $C_6H_4\langle{}^{COOK}_{O.SO_2.OK}$, aus 10 Thl. Salicylsäure, 8 Thl. Aetzkali, 25 Thl. Wasser und 17 Thl. Kaliumpyrosulfat erhalten, ist luftbeständig, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nicht löslich

und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Es wird durch Säuren, selbst Essigsäure, sehr leicht zerlegt, bei 180 bis 190° wird es in *Salicylid* und andere anhydridartige Verbindungen der Salicylsäure und schwefels. Kalium zerlegt. — *m-Oxybenzoësäureätherschwefels. Kalium* krystallisirt aus der alkoholischen Lösung nach Zusatz von Aether in farblosen, in feuchter Luft zerfliefslichen Nadeln. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es zersetzt; bei 220 bis 225° schmilzt es unter Zersetzung und wird in schwefels. Kalium und eine harzige, in Wasser und Alkohol unlösliche Substanz verwandelt, die eine dem Salicylid entsprechende Verbindung zu sein scheint. — *p-Oxybenzoësäureätherschwefels. Kalium* bildet glänzende Blättchen, die erst bei 250° Zersetzung erleiden, unter Bildung von schwefels. Kalium und gelben, in Wasser unlöslichen amorphen Substanzen. — Bei der Einwirkung von pyroschwefels. Kalium auf eine concentrirte alkalische Lösung von *Gallussäure* wird zunächst das Kaliumsalz einer *Monätherschwefelsäure* $C_6H_2(OH)_2 . O . SO_3K . COOK$ gebildet. Dasselbe krystallisirt in feinen Nadeln, ist in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich. Die wässerige Lösung desselben zeigt gegen Eisenchlorid dasselbe Verhalten, wie das entsprechende Salz der Pyrogallussäure, mit dem Unterschiede, dafs die in den neutralen Lösungen durch Eisenchlorid bewirkte Färbung blaugrün, wie bei Protocatechusäurelösungen erscheint.

E. Uhlemann (1) erhielt bei der Darstellung von *m-Chlorphenol* nach der Methode von Beilstein und Kurbatow (2) geringe Ausbeuten, weil das schwefels. Diazochlorbenzol durch Aether nur unvollständig gefällt wird. Bessere Resultate erhielt Er jedoch dadurch, dafs Er aus salpeters. Diazochlorbenzol und Quecksilberchlorid ein *Quecksilberdoppelsalz* darstellte und letzteres (feine weifse, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter lösliche Nadeln) durch Kochen mit Wasser zerlegte. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde das Reactionsproduct mit Natronlauge behandelt, das alkalische Filtrat

(1) Ber. 1878, 1161. — (2) JB. f. 1874, 728.

mit Säure versetzt und das Phenol mit Aether ausgezogen. Es siedet bei 211 bis 212° und erstarrt beim Abkühlen zu einer aus weifsen Nadeln bestehenden Krystallmasse, welche nach dem Abpressen bei 28,5° schmilzt. Durch Eintragen von Metachlorphenol in abgekühlte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,42, Fällen mit Wasser und Destillation des Niederschlages mit Wasserdampf erhält man ein Nitroproduct, das im Wesentlichen aus dem von Laubenheimer (1) durch Kochen von Dinitrochlorbenzol $C_6H_3Cl_{[2]}NO_{2[3]}NO_{2[4]}$ mit Natronlauge dargestellten *Nitrochlorphenol* $C_6H_3 . OH_{[1]}Cl_{[3]}NO_{2[6]}$ besteht. Zur Reindarstellung dieses Körpers wurde das Rohproduct in das Natriumsalz übergeführt, dieses umkrystallisirt und aus dem reinen Salz das Phenol wieder abgeschieden. Bequemer erhält man dasselbe Nitrochlorphenol, wenn man salpetrige Säure in die wässerige Lösung des salpeters. Metachloranilins einleitet und die Flüssigkeit darauf der Destillation unterwirft. — Der aus dem Silbersalz durch Erwärmen mit Jodmethyl dargestellte *Nitrochlorphenolmethyläther* $C_6H_3Cl(NO_2)O . CH_3$ krystallisirt aus Alkohol in langen flachen, schwach gelblichgrün gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkte 70,5°. Aus der Lösung in alkoholischem Ammoniak scheidet er sich dagegen in kleinen glänzenden Prismen aus. In Aether und heifsem Alkohol ist er leicht löslich. — Wird der Methyläther mit alkoholischem Ammoniak 10 Stunden lang auf 180° erhitzt, so geht er in *Nitrochloranilin* $C_6H_3 . NH_{2[1]}Cl_{[3]}NO_{2[6]}$ vom Schmelzpunkte 123,5° über.

F. Beilstein (2) erhielt beim Einleiten von überschüssigem Chlor in eine Lösung von 1 Thl. *m-Chloracetanilid* in 4 Thl. Essigsäure (90 procentig) *Perchlorphenolchlorid* $C_6Cl_5(OH)Cl_2$. Um es zu reinigen wird die essigs. Lösung mit Wasser versetzt und der Niederschlag durch wiederholtes Auskochen mit 50 procentiger Essigsäure von niedriger gechlorten Acetaniliden befreit. Das Ungelöste übergiefst man mit Schwefelkohlenstoff, welcher das neue Chlorid sofort auflöst und Tetrachloracetanilid

(1) JB. f. 1876, 379. — (2) Ber. 1878, 2182.

hinterläfst. Die Schwefelkohlenstofflösung wird abdestillirt und hinterläfst stark gefärbte Krystalle, welche man mit Alkohol wäscht und dann wiederholt aus Ligroïn umkrystallisirt. Das *Perchlorphenolchlorid* bildet grofse dicke farblose, bei 78,5 bis 80° schmelzende Säulen, die äufserst leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, sehr schwer in 50procentiger Essigsäure löslich sind. Beim Kochen mit Alkohol liefert es das bei 183 bis 184° schmelzende *Perchlorphenol*.

M. v. Schmidt (1) erhielt bei der Einwirkung von *überschüssigem Brom auf phenoldisulfos. Kalium Tribromphenol* neben Bromkalium, Kaliumsulfat, Bromwasserstoff, Schwefelsäure und freier Disulfosäure :

$$2\,[C_6H_3\,.\,(OH)\,.\,(SO_3K)_2] + 3\,Br_2 + 2\,H_2O$$
$$= C_6H_2(OH)Br_3 + C_6H_3OH(SO_3H)_2 + HBr + 2\,KBr + K_2SO_4 + H_2SO_4.$$

Derselbe (2) studirte die Einwirkung von *Brom* (1 Mol.) *auf phenoldisulfos. Kalium* (1 Mol.) und fand, dafs dieselbe nach folgenden beiden Gleichungen verläuft :

I. $C_6H_3OH(SO_3K)_2 + Br_2 = HBr + C_6H_2OHBr(SO_3K)_2$;

II. $3[C_6H_3OH(SO_3K)_2] + 3\,Br_2 + H_2O = C_6H_2OHBr(SO_3K)_2 + C_6H_2(OH)Br_2SO_3K$
$+ C_6H_3OH(SO_3H)_2 + KBr + 2\,HBr + K_2SO_4$.

Das *Kaliumsalz der Dibromphenolsulfosäure*, welches Schmidt für identisch mit dem von Senhofer (3) dargestellten *dibromphenol-o-sulfos. Kalium* (Senhofer nennt es dibromphenolmetasulfos. Kalium) hält, krystallisirt zuerst heraus. Durch Eindampfen der Mutterlauge, Versetzen mit Alkohol, Abpressen und Umkrystallisiren des Niederschlages wird das *Kaliumsalz der Monobromphenoldisulfosäure* in weifsen rhombischen Tafeln erhalten. Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte und im Vacuum über Schwefelsäure in Krystallen erhaltene *Säure* $C_6H_5BrS_2O_7$ ist leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löslich. Sie liefert, wie ihr Kaliumsalz, mit Eisenchlorid eine rubinrothe Färbung, mit Salpetersäure beim

(1) Ber. 1878, 852; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 1. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 1; Ber. 1878, 852. — (3) JB. f. 1870, 786.

Erwärmen Pikrinsäure. — Das *Baryumsalz* $C_6H_3BrS_2O_7Ba + 2H_2O$ bildet weiſse mikroskopische Tafeln, das *Bleisalz* $C_6H_3BrPbS_2O_7$ mikroskopische Nadeln. Das *Silbersalz* $C_6H_3BrS_2O_7Ag_2$ wird als ein deutlich krystallinisches Pulver (mikroskopische kurze rhombische Säulen oder Tafeln) gefällt, wenn man die Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat versetzt und zum Kochen erhitzt. — Ueberschüssiges Brom führt die Phenoldisulfosäure in *Tribromphenol* (siehe dieses in diesem Bericht) über.

M. Goldstein (1) hat beobachtet, daſs die relative Ausbeute der isomeren *Nitrophenole* bei der Behandlung des Phenols mit Salpetersäure von der Temperatur abhängig ist; bei niedrigerer Temperatur wird mehr von dem nicht flüchtigen *(p-Nitrophenol)*, bei höherer mehr von dem flüchtigen *(o-Nitrophenol)* erhalten. Blausäure und Ammoniak (2) soll nach Ihm hierbei nicht gebildet werden.

A. Bantlin (3) hat Seine (4) Untersuchungen über das von Ihm und Fittig entdeckte *m-Nitrophenol* fortgesetzt. Zur Darstellung löst Er Metanitranilin in so viel verdünnter Schwefelsäure, daſs beim Abkühlen ein dicker Krystallbrei von schwefels. Salz entsteht, läſst unter guter Abkühlung und stetem Umschütteln eine concentrirte Lösung von Kaliumnitrit bis zur völlig klaren Lösung zuflieſsen und zersetzt die gebildete Diazoverbindung durch Kochen mit viel verdünnter Schwefelsäure (auf 10 g Nitranilin $1^1/_2$ l Schwefelsäure von der Concentration 1 : 10). Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird wie schon früher angegeben das durch Filtration von dunkeln Harzen getrennte Filtrat mit Aether extrahirt und der nach dem Verjagen des Aethers bleibende Rückstand aus Aether oder concentrirter Salzsäure umkrystallisirt. Früheren Angaben ist hinzuzufügen, daſs es aus Aether in dicken schwefelgelben Krystallen, aus Schwefelkohlenstoff federartig

(1) Ber. 1878, 1943 (Corresp.). — (2) Fritzsche (In der JB. f. 1857, 458 erwähnten Abhandlung). — (3) Ber. 1878, 2099. — (4) JB. f. 1874, 465; f. 1875, 426; f. 1877, 549.

krystallisirt; aus heiſs concentrirten wässerigen Lösungen fällt es als hellgelbes Oel aus, das erst bei circa 60° erstarrt, beim Verdunsten einer kalten wässerigen Lösung krystallisirt es in langen Nadeln. Unter gewöhnlichem Druck läſst es sich nicht, bei 70 mm aber unzersetzt destilliren und siedet dann bei einer Temperatur von 194°. Das *Kaliumsalz* krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in orangefarbigen glatten Nadeln, die bei 100° wasserfrei und dunkelroth werden. — Das *Silbersalz* fällt aus concentrirten Lösungen des Kaliumsalzes auf Zusatz von salpeters. Silber als braunrother Niederschlag aus, der sich beim Kochen zersetzt. — Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Alkohol und Jodmethyl am Rückfluſskühler entsteht das in Wasser unlösliche, mit den Wasserdämpfen leicht flüchtige *Metanitroanisol*, das aus Alkohol in farblosen platten, bei 38° schmelzenden Nadeln anschieſst und bei 254° unzersetzt siedet. — Das auf analoge Weise erhaltene *Metanitrophenetol* schmilzt bei 34° und siedet bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung bei 264°, bei 70 mm Druck bei 169°.

W. Staedel und G. Damm (1) stellten aus dem von Brunck (aus o-Nitrophenol und Brom) dargestellten, bei 88° schmelzenden *Monobrom-o-nitrophenol* (2) durch Erwärmen des Silbersalzes mit Jodmethyl ein *Monobrom-o-nitroanisol* $C_6H_3Br(NO_2)O.CH_3$ (3) dar, welches aus Aether in etwas gelblichen breiten und langen, bei 88° schmelzenden Säulen krystallisirt. — Beim Eintragen dieser Verbindung in eine siedende Mischung von Zinn und Salzsäure bildet sich leicht das *Chlorhydrat* des *Monobrom-o-amidoanisols* (oder *Monobrom-o-anisidins*) und scheidet sich nach dem Erkalten der heiſs filtrirten Lösung in Form schöner weiſser Nadeln aus. In heiſsem Alkohol ist die Verbindung leicht löslich, bräunt sich jedoch ein wenig; sie läſst sich aus angesäuertem Wasser umkrystallisiren.

(1) Ber. 1878, 1750. — (2) JB. f. 1867, 618. — (3) Eine Verbindung von der gleichen Zusammensetzung ist von Grieſs durch Kochen des *Diazonitroanisolperbromids* mit Alkohol dargestellt worden.

M. Goldstein (1) empfiehlt zur Darstellung des *Dibrom-o-nitrophenols* (2), ohne zu erwärmen so lange frisch bereitete wässerige Bromlösung zu einer alkalischen Nitrophenollösung zu setzen, als noch eine Trübung entsteht. Der Niederschlag besteht aus reiner, nach einmaligem Umkrystallisiren bei 117 bis 117,5° schmelzender Substanz.

Nach Bantlin (s. S. 545) wird Metanitrophenol durch Zinn und Salzsäure leicht zu *m-Amidophenol* reducirt, dessen salzs. Salz in Wasser sehr leicht löslich ist, durch concentrirte Salzsäure nicht gefällt werden kann und in Lösung an der Luft Zersetzung erleidet. In trocknem Zustande ist es beständig. — Das schwefels. Salz des Metaamidophenols liefert beim Versetzen mit Kaliumnitrit und Erwärmen der Lösung *Resorcin*. — Die Ueberführung des Nitrophenols mit rauchender Salpetersäure beim Kochen in *Styphninsäure* (3) verläuft quantitativ. — Beim gelinden Erwärmen von Nitrophenol mit dem gleichen Gewichte Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht entsteht neben den schon früher (4) beschriebenen γ- und *δ-Dinitrophenolen* noch eine dritte isomere Verbindung *(ε-Dinitrophenol)*. Um diese Körper zu trennen stellt Bantlin (5) jetzt die Baryumsalze dar und unterwirft dieselben zunächst der fractionirten Krystallisation. Hierbei krystallisiren die Salze von γ- und ε- in rothen Krusten heraus, während das δ-Salz nebst einem noch nicht näher untersuchten *Doppelsalz*, das mit Säuren δ-Dinitrophenol und salpetrige Säure liefert, in den Mutterlaugen bleibt. Die Salze von γ- und ε- werden entweder durch Auskochen mit Alkohol, in welchem das γ-Salz viel leichter löslich ist, von einander getrennt, oder es werden die in Freiheit gesetzten Dinitrophenole mit den Wasserdämpfen destillirt; hierbei destillirt γ- über, während ε- zurückbleibt. — Frühere Angaben über *γ-Dinitrophenol* vervollständigt Bantlin durch Mittheilungen über einige Salze desselben. Das *Kaliumsalz* krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in dicken hellrothen,

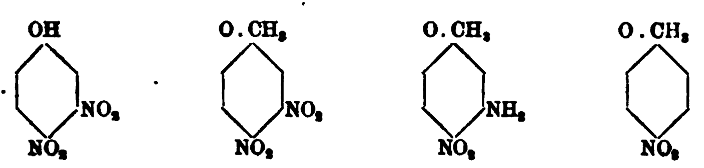
(1) Ber. 1878, 1948 (Corresp.). — (2) Brunck, JB. f. 1867, 618. — (3) JB. f. 1877, 549. — (4) JB. f. 1875, 426. — (5) Ber. 1878, 2099.

beim Trocknen scharlachroth werdenden Nadeln. — Das *Barymsalz* mit 3 Mol. Krystallwasser bildet aus dünnen braunen Nädelchen bestehende Warzen mit schönem Sammetglanze, mit 2 Mol. Krystallwasser hellrothe, schwerer lösliche faserige Krystalle, die trocken rothbraun sind. — Im Schmelzröhrchen bildet sich schon vor dem Schmelzen des γ-Dinitrophenols ein rother Anflug. — Das aus dem γ-Kaliumsalz mit Jodmethyl erhaltene *γ-Dinitroanisol* krystallisirt aus Alkohol in flachen hellgelben Nadeln, die bei 96° schmelzen. Es siedet unzersetzt über 360° und ist mit den Wasserdämpfen leicht flüchtig. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 170° liefert es eine in braunen Nadeln krystallisirende Verbindung, aus der mit salpetrigs. Alkohol unter Stickstoffentwicklung *m-Dinitrobenzol* erhalten wurde. — Aus letzterer Reaction folgt, dafs dem γ-Dinitrophenol resp. -anisol die Schemata

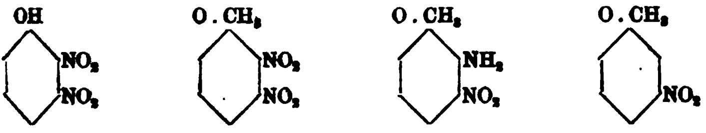
OH — NO_2 ⬡ NO_2 resp. O.CH_3 — NO_2 ⬡ NO_2

zukommen. — Das mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige *δ-Dinitrophenol* ist sehr leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus Wasser in farblosen langen, seideglänzenden, bei 134° schmelzenden Nadeln, die nach kurzer Zeit zu einem sandigen Pulver zerfallen. Unter Wasser schmilzt es schon bei 50 bis 60°, beim Erhitzen im Röhrchen zeigt es einen grünen Anflug. — Das *δ-Kaliumsalz* bildet rothe, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, das *Barymsalz* ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in rothbraunen Prismen mit 3 Mol. Krystallwasser. — Das *δ-Dinitroanisol* krystallisirt in feinen goldgelben Nadeln, die bei 70° schmelzen und mit den Wasserdämpfen weniger leicht flüchtig als die γ-Verbindung sind. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 190° liefert es ein in braunen Nadeln krystallisirendes, in gelben Blättchen sublimirendes, bei 129° schmelzendes *Nitroanisidin* $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\NH_2\\O.CH_3\end{cases}$, welches beim Be-

handeln mit salpetrigs. Alkohol in *p-Nitroanisol* (1) übergeht; den Schmelzpunkt des letzteren findet Er bei 52°, den Siedepunkt bei 274°. — Für die Constitution des δ-Dinitrophenols und der daraus abgeleiteten Verbindungen ergeben sich folgende Formeln :



ε-Dinitrophenol krystallisirt aus Alkohol in dicken gelben Krystallen, aus Wasser in gelben, schwer löslichen, bei 144° schmelzenden Nädelchen. Im Schmelzröhrchen zeigt sich ein rother Anflug. — Das *ε-Kaliumsalz* ist in Alkohol schwerer löslich als γ- und δ- und krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser in gelben Nadeln, die beim Trocknen dunkelroth werden. — Das *Baryumsalz* ist in Wasser und Alkohol schwerer löslich als γ- und δ- und krystallisirt in schönen braunen Nadeln mit Sammetglanz ohne Krystallwasser. — *ε-Dinitroanisol* krystallisirt aus Alkohol in dicken, farblosen, bei 118° schmelzenden Tafeln. Mit alkoholischem Ammoniak giebt es ein in langen gelben Nadeln krystallisirendes, bei 76° schmelzendes *Nitroanisidin*, aus dem mit salpetrigs. Alkohol *m-Nitroanisol* entsteht. Mit Zugrundelegung der von Laubenheimer (2) beobachteten Thatsache, dafs die Orthodinitroverbindungen beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak eine Nitrogruppe gegen NH_2 austauschen und der bei dem δ-Dinitrophenol gemachten Erfahrungen stellt Bantlin für das ε-Dinitrophenol und dessen Abkömmlinge folgende Constitutionsformeln auf :



da nun alle drei Dinitrophenole, welche aus Metanitrophenol

(1) Brunck, JB. f. 1867, 619. — (2) JB. f. 1876, 382; Ber. 1878, 1155.

entstehen, bei der Behandlung mit Salpetersäure in *Styphninsäure* (Trinitroresorsin) übergehen, so müfste der letzteren die Formel

$$\text{Benzolring: OH (oben), } NO_2 \text{ (rechts oben), } NO_2 \text{ (rechts unten), } NO_2 \text{ (unten), OH (links unten)}$$

zukommen.

P. T. Austen (1) hat das von Körner (2) dargestellte *p-Brom-β-dinitrophenol* $C_6H_2(OH)_{[1]}NO_{2[2]}Br_{[4]}NO_{2[6]}$ aus *p-Dibrom-β-dinitrobenzol* (3) mittelst Kaliumnitrit erhalten. Man operirt derart, dafs man 15 Thl. Dibromdinitrobenzol wechselweise mit heifsem Wasser und Alkohol zu 150 Thl. verdünnt, sodann 1 Thl. Kaliumnitrit einträgt und damit heftig kocht. Das Rohproduct wird anfänglich durch Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff und sodann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Nach Austen schmilzt der reine Körper bei 71°; durch rauchende Salpetersäure verwandelt er sich in Pikrinsäure. Das *Silbersalz* (aus dem Ammoniumsalz) $C_6H_2(NO_2)_2BrOAg$ bildet glänzend rothe Nadeln, die in kochendem Wasser schwierig, in Alkohol leichter löslich sind. Das *Kaliumsalz* ist dem vorhergehenden äufserlich ähnlich und schwierig in heifsem Wasser löslich. Das *Baryumsalz* $(C_6H_2(NO_2)_2BrO)_2Ba$ zeigt safrangelbe, ziemlich in Wasser und Alkohol lösliche, das *Ammoniumsalz*, von ähnlichen Lösungsverhältnissen, rothe seideglänzende, das *Kupfersalz* (mittelst kohlens. Kupfers in alkoholischer Lösung) kurze, braune glänzende Nadeln, die in Wasser und Alkohol nicht, aber ziemlich löslich in Eisessig sind.

H. N. Morse (4) hat bemerkt, dafs bei der *Reduction von o- und p-Nitrophenol mit Zinn und Eisessig* sogleich die entsprechenden *Acetylamidophenole* $C_6H_4.OH.NH.C_2H_3O$ ge-

(1) Sill. Am. J. [3] **16**, 46. — (2) JB. f. 1866, 575; f. 1874, 461; f. 1877, 584. — (3) JB. f. 1876, 385. — (4) Ber. 1878, 232.

bildet werden. Die *Orthoverbindung* ist mit der von Ladenburg (1) früher auf andere Weise erhaltenen identisch. — Das *p-Acetylamidophenol* krystallisirt in grofsen weifsen Prismen, welche dem monoklinen Systeme angehören. Es ist in kaltem Wasser nicht, in heifsem und Alkohol sehr leicht löslich und schmilzt bei 179°. Durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure wird es in das salzs. Salz des Paramidophenols und Essigsäure verwandelt. — Diese Methode ist für die Darstellung der betreffenden Verbindungen in grofsen Quantitäten sehr geeignet.

A. Baeyer und J. B. Burkhardt (2) erhielt durch dreistündiges Erhitzen von *Phenolphtaleïn* mit 10 Thl. wässerigem Ammoniak auf 160 bis 170° das Ammoniaksalz des *Diimidophtaleïns des Phenols* $C_6H_4(CNH . C_6H_4OH)_2$, aus dem die freie Diimidoverbindung auf Zusatz von Säure als gelblicher amorpher Niederschlag ausgeschieden wird, der durch Thierkohle in alkoholischer Lösung gereinigt und aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt werden kann. Sie ist in kochendem Wasser etwas löslich, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, wenig in Benzol oder Chloroform und krystallisirt in farblosen kleinen, spitzen Nadeln, die bei 265 bis 266° schmelzen. Von Alkalien wird sie ohne Färbung, von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe gelöst. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure bei 100° entsteht wieder Phenolphtaleïn und Ammoniak. — In analoger Weise wird das *Tetrabromphtaleïn* beim Erhitzen mit der zehnfachen Menge wässerigen Ammoniaks während 3 Stunden bei 160 bis 180° in das bei 280° schmelzende *Tetrabromdiimidophenolphtaleïn* $(C_6H_4(CNH . C_6H_2Br_2OH)_2$ übergeführt, aus dem mit Essigsäureanhydrid eine in farblosen Nadeln krystallisirende, bei 241° schmelzende *Tetraacetylverbindung* $C_6H_4\left(C\left\langle{NC_2H_3O \atop C_6H_2Br_2O.C_2H_3O}\right.\right)_2$ gebildet wird; mit salpetriger Säure liefert die gebromte Imidosubstanz in alkoholischer Lösung das in kleinen gelben Krystallen erhaltene *Dibromdinitrodiimidophenolphtaleïn*

$$C_6H_4(CNH . C_6H_2Br . NO_2 . OH)_2.$$

(1) JB. f. 1876, 698. — (2) Ber. 1878, 1297.

Brom-o-anisidin $C_6H_3O . CH_{3[1]}NH_{2[2]}Br_{[4 \text{ oder } 6]}$ krystallisirt nach der Angabe von W. Städel und G. Damm (1) aus Aether, Alkohol, oder am besten aus Benzol in schönen, compacten, prismatischen Krystallen, die bei 97 bis 98° schmelzen. Durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure zu der alkoholischen Lösung der Base erhält man das *Sulfat* resp. *Nitrat* als schön krystallirte nadelförmige Niederschläge. — Durch Reduction des von Körner (2) dargestellten *Dibrom-o-nitroanisols* mit Zinn und Salzsäure entsteht das Chlorhydrat des *Dibrom-o anisidins*, welches aus Alkohol oder salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden kann. Die freie Base $C_6H_2O . CH_{3[1]}(NO_2)_{[2]}Br_{[4]}Br_{[6]}$ ist ein dickes, bei niedriger Temperatur nicht erstarrendes Oel. Das *Chlorhydrat*, das bei 177° unter Zersetzung schmelzende *Sulfat*, das *Nitrat* und das bei 147 bis 148° unter Gasentwicklung und Bildung eines krystallinischen Sublimats schmelzende *Oxalat* bilden Nadeln.

J. Bendix (3) hat durch Schmelzen von salzs. Orthoamidophenol mit dem gleichen Gewicht Schwefelcyankalium nach der Methode von Hofmann (4) *Orthooxyphenylsulfoharnstoff* $C_6H_4(OH)NH . CS . NH_2$ erhalten. Derselbe ist fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt in weifsen, bei 161° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen. In Alkalien ist er ohne Veränderung löslich; mit Salzsäure liefert er ein in feinen verfilzten Nadeln krystallisirendes Salz, das mit Platinchlorid ein gelbes *Platindoppelsalz* von der Formel $(C_6H_4(OH)NH . CS . NH_2 . HCl)_2 . PtCl_4$ giebt. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur wird der Sulfoharnstoff in das von Dünner (5) dargestellte *Oxyphenylsenföl* verwandelt. — Durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd tritt Entschwefelung ein und es wird durch Abdampfen der alkoholischen Lösung ein in grofsen weifsen, bei 129 bis 130° schmelzenden Tafeln krystallisirender Körper erhalten, der sich

(1) Ber. 18:8, 1750; vgl. S. 546. — (2) JB. f. 1875, 337. — (3) Ber. 1878, 2262. — (4) JB. f. 1849, 356 (schwefelcyanwasserstoffsaures Anilin liefert *Sulfocarbanilid*). — (5) JB. f. 1876, 762.

in Wasser, Alkohol und Aether bei weitem leichter als der Sulfoharnstoff löst. In kalter Natronlauge ist er unlöslich, beim Erwärmen mit derselben wird er unter Bräunung zersetzt. In salzs. Lösung liefert er ein schönes gelbes Platindoppelsalz. Er besitzt die Zusammensetzung $C_7N_2H_6O$ (Phenylenharnstoff) und entweder die Constitution $C_6H_4<{NH \atop NH}>CO$ oder $C_6H_4=N.CO.NH_2$.

H. Beckurts und R. Otto (1) fanden, daſs bei der Einwirkung von *Schwefelsäuremonochlorhydrin* auf *Thiophenol (Phenylsulfhydrat)* (2) : Phenyldisulfid, schweflige Säure, Wasser und Salzsäure gebildet werden : $2\,C_6H_5.SH + SO_2OHCl = (C_6H_5)_2S_2 + SO_2 + H_2O + HCl$.

H. Fischli (3) hat den Zusammenhang des *Brenzkatechins* mit den Gliedern der Orthoreihe des Benzols dadurch bewiesen, daſs es Ihm gelungen ist, bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf *Guajacol*, $C_6H_4OCH_3.OH$, das auch aus Orthochlorphenol entstehende *o-Chloranisol* $C_6H_4.OCH_3.Cl$ neben reichlichen Mengen eines mit Wasserdampf nicht flüchtigen Phosphorsäureäthers zu erhalten. Das Orthochloranisol liefert mit rauchender Salpetersäure ein *Mononitro-o-chloranisol* $C_6H_3(NO_2)O.CH_3.Cl$, welches schwer in kaltem, etwas besser in heiſsem Alkohol löslich ist und daraus in farblosen, spröden, atlasglänzenden Spieſsen krystallisirt, die bei 93 bis 94° schmelzen; aus Aether wird es in zu Drusen vereinigten Prismen erhalten.

R. Benedikt (4) erhielt ein *Mononitrobrenzkatechin* durch Einwirkung von salpetriger Säure in wässeriger Lösung auf Brenzkatechin. Zur Darstellung löst man 4 g Brenzkatechin und 20 g käufliches salpetrigs. Kalium in 150 ccm Wasser, fügt so lange verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet und schüttelt die dunkelbraunroth gefärbte Flüssigkeit möglichst rasch mit dem gleichen Volumen Aether aus. Der nach dem Verjagen des Aethers bleibende Rückstand wird durch

(1) Ber. 1878, 2065. — (2) Hingegen erhielt M. Orlowsky (JB. f. 1875, 249) aus *Phenol* mit demselben Reagens *Schwefelsäurephenoläther* $SO_2(O.C_6H_5)_2$. — (3) Ber. 1878, 1461. — (4) Ber. 1878, 362; J. pr. Chem. [2] 18, 455; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 812.

Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Das so erhaltene Mononitrobrenzkatechin bildet sehr kleine wollige gelbe Nadeln, die leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol löslich sind, bei 157° (uncorr.) schmelzen und höher erhitzt Zersetzung erleiden. Von Kalilauge wird es mit schöner Purpurfarbe gelöst und ist diese Reaction so empfindlich, daſs es als *Indicator zu Titrirungen* benutzt werden könnte. — Das neutrale *Baryumsalz* $C_6H_3NO_2O_2Ba + 3H_2O$ bildet dunkelrothe metallglänzende, selbst in siedendem Wasser sehr schwer lösliche Blättchen, die bei 130° ihr Krystallwasser verlieren und dabei dunkelgrün werden, ohne von ihrem Metallglanz etwas einzubüſsen. — Das saure Baryumsalz ist viel leichter in Wasser löslich und konnte nicht krystallisirt erhalten werden. — Salpetersäure zerstört das Nitrobrenzkatechin unter stürmischer Gasentwicklung. — Von Zinn und Salzsäure wird es in ein *Monoamidobrenzkatechin* übergeführt, dessen *salzs. Salz* aus verdünnter Salzsäure in langen Nadeln krystallisirt; die durch Alkalien hieraus abgeschiedene *freie Base* oxydirt sich sofort an der Luft und geht mit dunkelvioletter Farbe in Lösung. — Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Brenzkatechin wird eine in Wasser schwer lösliche *Nitroverbindung* gebildet, die mit den Wasserdämpfen flüchtig ist und in gelben, bald erstarrenden Tropfen erhalten wird.

Nach Kaeta Ukimori Matsmoto (1) enthält das rothe Harz, welches beim Behandeln von *Veratrinsäure* (vgl. Säuren in diesem Bericht) mit Brom entsteht, *Dibromdimethylbrenzkatechin (Dibromveratrol)* $C_8H_8Br_2O_2$. Dasselbe bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, glänzende harte, bei 83 bis 84° schmelzende Prismen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind.

L. Barth und H. Weidel (2) haben Ihre (3) Untersuchungen über die Einwirkung von Salzsäure auf *Resorcin* ausführlicher veröffentlicht.

(1) Ber. 1878, 122. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 76, 333. — (3) JB. f. 1877, 562.

M. Hönig (1) machte Mittheilungen über einige Derivate des *Dimethylresorcins*. — Trocknes Chlorgas führt dasselbe in einer Lösung in Eisessig zunächst in *Monochlordimethylresorcin* $C_8H_9ClO_2$ über. Man unterbricht die Operation in dem Momente, in dem die Lösung tief dunkel gefärbt erscheint und stellt letztere im Vacuum über Aetzkalk. Hierbei scheiden sich wasserhelle, wohl ausgebildete Krystalle ab, die durch Filtriren, Waschen mit Eisessig, Abpressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Sie bilden lange, bei 118° schmelzende Nadeln, die schwer in Eisessig und kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether und siedendem Alkohol sind. — Bei weiterer Einwirkung von Chlor entsteht das in Wasser unlösliche, in Alkohol leichter, in Aether und Eisessig leicht lösliche flüssige *Dichlordimethylresorcin*. Dieser Körper erleidet beim Erhitzen auf 140° vollständige Zersetzung und liefert mit Salpetersäure eine sehr beständige Chlornitroverbindung. — *Dibromdimethylresorcin* wird erhalten, wenn man zu mit Eisessig verdünntem Dimethylresorcin eine Lösung von Brom in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur so lange tropfenweise hinzufügt, als noch die Farbe der Bromlösung verschwindet. Das beim Stehen auskrystallisirende Product schmilzt bei 137 bis 138°, löst sich schwer in Alkohol und Eisessig, leicht in Aether und bildet wasserhelle glänzende Krystalle des rhombischen Systems. — *Dinitrodimethylresorcin* entsteht, wenn man in mit Eisessig verdünntes Dimethylresorcin das gleiche Volumen Salpetersäure von der gleichen Concentration einträgt und etwa 10 Minuten stehen läfst. Durch Ausschütteln mit Aether wird es der Lösung entzogen und durch Lösen des nach dem Verjagen des Aethers bleibenden Rückstandes in Alkohol und Ausfällen der alkoholischen Lösung durch Wasser gereinigt. Es bildet rothbraune, in Wasser unlösliche, in Aether und Alkohol lösliche Kryställchen, die bei 67° schmelzen. — *Trinitrodimethylresorcin* $C_8H_7O_2(NO_2)_3$ aus Dimethylresorcin, rauchender Salpetersäure

(1) Ber. 1878, 1089.

und concentrirter Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen, bei 123 bis 124° schmelzenden Blättchen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind.

G. Reinhard (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Einwirkung von *Sulfurylchlorid* (3) auf *Resorcin* fortgesetzt und ausführlich mitgetheilt. — Beim tropfenweisen Zufliefsenlassen der äquivalenten Menge Sulfurylchlorid zu einer Lösung von Resorcin in dem drei- bis vierfachen Gewicht alkoholfreien Aethers entsteht neben Salzsäure und schwefliger Säure *Monochlorresorcin* $C_6H_3Cl(OH)_2$: $C_6H_4(OH)_2 + SO_2Cl_2 = C_6H_3Cl(OH)_2 + SO_2 + HCl$. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff und krystallisirt schwierig. Die Krystalle sind fast geruchlos und besitzen einen brennenden aromatischen Geschmack. Bei circa 70° fängt es an in feinen weifsen Nadeln zu sublimiren, es schmilzt bei 89° zu einer farblosen Flüssigkeit und siedet bei 255 bis 256°. — Auf dem Platinblech erhitzt verflüchtigt es sich in weifsen phenolartigen Dämpfen und verbrennt mit stark leuchtender grün gesäumter Flamme. Die wässerige Lösung röthet Lackmuspapier sehr schwach. Beim Uebergiefsen mit verdünnter kalter Salpetersäure bleibt das Monochlorresorcin unverändert, bei geringem Erwärmen entweichen Chlor und salpetrige Säure unter Bildung einer harzigen klebrigen Substanz. Von concentrirter Salpetersäure wird es auch in der Kälte zersetzt. Mit Eisenchlorid bildet es eine blauviolette Lösung, die sich beim Erwärmen bräunt. Eine ammoniakalische Silberlösung wird davon beim Kochen unter Grünfärbung zu metallischem Silber reducirt. Es löst sich leicht in verdünnter Kalilauge und wird durch Säuren wieder abgeschieden. Beim Schmelzen mit Kali oder Cyankalium blieb es bei niedrigen Temperaturen unverändert und wurde bei hohen total zerstört. Mit Bromwasser bei 80°, bis ein Ueberschufs desselben vorhanden, versetzt, lieferte es *Mono-*

(1) J. pr. Chem. [2] 17, 321. — (2) JB. f. 1877, 562. — (3) Dubois, JB. f. 1866, 283.

chlordibromresorcin $C_6HBr_2Cl(OH)_2$, welches schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Aether ist, in feinen seideglänzenden, bei 105° schmelzenden Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung eines braunen Harzes Zersetzung erleidet. Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 150° wird das Monochlorresorcin in *Dibenzoylmonochlorresorcin* verwandelt, welches unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether ist und aus Alkohol in mikroskopisch kleinen, bei 98° schmelzenden Krystallen anschiefst. — *Dichlorresorcin* $C_6H_2Cl_2(OH)_2$ entsteht neben Salzsäure und schwefliger Säure beim Zusammenreiben von 1 Mol. Resorcin und 2 Mol. Sulfurylchlorid ($C_6H_4(OH)_2 + 2\,SO_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(OH)_2 + 2\,SO_2 + 2\,HCl$) und wird durch Sublimation gereinigt. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und zerfliefst schon im Aetherdampf. Aus seiner wässerigen Lösung wird es beim Stehen über Schwefelsäure in grofsen, langen, wasserhellen, rhombischen Prismen erhalten, welche bald verwittern und sich roth färben. Es schmilzt bei 77° und siedet bei 249°. Die wässerige Lösung röthet Lackmus schwach, eine ammoniakalische Silberlösung wird davon beim Kochen reducirt. Mit Eisenchlorid giebt es eine blauviolette Färbung. Salpetersäure oxydirt es unter Entwicklung von salpetriger Säure und Chlor. Von Schwefelsäure wird es in der Wärme gelöst, scheidet sich in der Kälte aber wieder unverändert aus. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160° wurde es nicht verändert. — Bromwasser führte es in das bei 100° schmelzende *Dichlormonobromresorcin* $C_6HBrCl_2(OH)_2$ über, das schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und in feinen seideglänzenden Nadeln krystallisirt, die unter theilweiser Zersetzung sublimiren. — Mit Benzoylchlorid lieferte Dichlorresorcin ein *Dibenzoyldichlorresorcin*, das schwer in Alkohol und Aether löslich ist und aus heifsem Alkohol in farrenkrautartig gruppirten, mikroskopischen, bei 127° schmelzenden Prismen krystallisirt. — *Sulfuryloxychlorid* erzeugt mit Dichlorresorcin neben Schwefelsäure und Salzsäure eine Verbindung $C_{12}H_6Cl_4S_2O_9$, welche ein weifses glänzendes, aus mikroskopisch kleinen rhombischen Säulen be-

stehendes Pulver darstellt, das in Wasser, Alkohol und Aether so gut wie unlöslich ist. Hingegen ist es in Kalilauge und unter Kohlensäureentwicklung in kohlensaurem Kalium löslich, durch Säuren aber nicht wieder fällbar. Reinhard giebt ihm die Constitutionsformel:

$$C_6HCl_2\begin{cases}OH \\ OH \\ SO_2\text{-}O\text{-}SO_2\end{cases}\begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}C_6HCl_2$$

und hält es für das *Anhydrid* einer *Dichlorresorcinsulfosäure*. Die *freie Sulfosäure* $C_6HCl_2(OH)SO_2OH$ erhielt Er durch Lösen des Anhydrids in kohlens. Kalium, Zersetzen mit Salzsäure, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit Alkohol. Die *Dichlorresorcinsulfosäure* ist ein weifses, in Alkohol und Wasser lösliches Pulver, das mit Sulfuryloxychlorid wieder in das Anhydrid übergeht. Das *Baryumsalz* $[C_6HCl_2(OH)_2SO_2O]_2Ba$, ein sandiges Pulver, entsteht beim Kochen des Anhydrids mit Barytwasser oder bei Zusatz von Baryumchlorid zu einer neutralen Lösung desselben in Kaliumcarbonat. — *Trichlorresorcin* $C_6HCl_3(OH)_2$ entsteht neben Salzsäure und schwefliger Säure bei längerem Erwärmen von Resorcin mit der 6 fachen Menge Sulfurylchlorid im Wasserbade am Rückflufskühler, $[C_6H_4(OH)_2 + 3SO_2Cl_2 = C_6HCl_3(OH)_2 + 3SO_2 + 3HCl]$. Es bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle weifse feine seideglänzende Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser lösen, bei 83° schmelzen und unter Zersetzung sublimiren. Beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung erleidet es unter Bildung harziger Substanzen Zersetzung. Dasselbe Trichlorresorcin (vgl. die folgende Untersuchung von H. Claafsen S. 559) entsteht auch beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte wässerige Lösung von Resorcin, bis das anfänglich roth gewordene Product eine gelbe Farbe angenommen hat, ferner beim Behandeln von Mono- oder Dichlorresorcin mit Chlor. — Trichlorresorcin verhält sich gegen Salpetersäure, Kali, Ammoniak und Silberlösung wie die oben erwähnten chlorsubstituirten Resorcine. Lackmuspapier wird davon schwach geröthet, mit Eisen-

chlorid giebt die warme, nicht zu verdünnte wässerige Lösung eine tief weinrothe Färbung. Schwefelsäure löst das Trichlorresorcin in der Wärme, scheidet es aber beim Erkalten wieder aus. Von Sulfurylchlorid wird es erst bei 150 bis 160° angegriffen, aus dem Reactionsproduct konnte jedoch ein Tetrachlorresorcin nicht isolirt werden. Mit Benzoylchlorid entsteht beim Erwärmen ein *Dibenzoyltrichlorresorcin*, das in Aether löslich ist und aus Alkohol in mikroskopisch kleinen weifsen glänzenden, bei 133° schmelzenden Prismen krystallisirt.

H. Claafsen (1) hat die Untersuchungen von Liebermann und Dittler (2) über die von Stenhouse (3) entdeckten *Pentabrom-* resp. *Pentachlorsubstitutionsproducte des Resorcins und Orcins* fortgesetzt und ist es Ihm gelungen nachzuweisen, dafs von den fünf Halogenatomen des Pentabromresorcins und Pentabromorcins sich stets drei (substituirte) von den übrigen beiden (addirten) verschieden verhalten. So liefert *Pentabromresorcin* beim Kochen mit *Ameisensäure* : Bromwasserstoff, Kohlensäure, Bromdämpfe und *Tribromresorcin*, mit *Aldehyd* : Bromwasserstoff und *Tribromresorcin*, mit *Essigsäureanhydrid* : das in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Wasser wenig lösliche, bei 108° schmelzende *Tribromdiacetylresorcin* $C_6HBr_3(OC_2H_3O)_2$. — Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Pentabromresorcin in *Tetrabromresorcin* $C_6Br_4(OH)_2$ verwandelt, welches bei 163° schmilzt, in heifsem Alkohol, Aether, Chloroform und Alkalien leicht, in Wasser schwer löslich ist und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in *Tetrabromdiacetylresorcin* $C_6Br_4(OC_2H_3O)_2$ einen bei 169° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in heifsem Alkohol und Aether leicht löslichen Körper übergeht. — Beim Behandeln von *Diacetylresorcin* (1 Thl.) mit Brom (5 Thl.) und Wasser (40 Thl.) entsteht das aus Schwefelkohlenstoff in kleinen durchsichtigen Krystallen anschiefsende, bei 114° schmelzende *Tribrommonoacetylresorcin*

(1) Ber. 1878, 1438; vgl. bei Pentabromorcin auf folgender Seite. — (2) JB. f. 1872, 407; f. 1873, 428. — (3) JB. f. 1871, 477; f. 1872, 406 und 411.

$C_6HBr_3(OH)(OC_2H_3O)$, welches beim Kochen mit Kalilauge *Tribromresorcin* und mit Essigsäureanhydrid *Tribromdiacetylresorcin* liefert. — Das *Pentachlorresorcin* verhält sich etwas beständiger als die entsprechende Bromverbindung, beim Erhitzen für sich oder mit Ameisensäure oder Aldehyd wird es nicht verändert, dagegen wird es durch eine concentrirte Lösung von saurem schwefligs. Kalium in *Trichlorresorcin* $C_6HCl_3(OH)_2$ verwandelt, das aus Wasser in weißen, bei 69° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die leicht in Alkohol, Aether und heißem Wasser löslich sind.

R. Benedikt (1) erhielt in analoger Weise bei der Einwirkung von *Pentabromresorcin* auf *Anilin* : Tribromanilin und Tribromresorcin, auf *Phenol* : Tribromresorcin und Tribromphenol; bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entstand aus Pentabromresorcin zuerst Tribromresorcin, dann Resorcin. — Das von Liebermann und Dittler (2) dargestellte Tribromresorchinon lieferte beim Kochen mit Zinn und Salzsäure das aus Eisessig in rosenrothen Nadeln krystallisirende *Tetrabromdiresorcin* $C_6Br_2H(OH)_2$-$C_6Br_2H(OH)_2$, welches leicht löslich in Alkohol und Aether ist, bei 280° zersetzt wird und mit Natriumamalgam in ein amorphes bromfreies Reductionsproduct übergeht, welches bei der Destillation über Zinkstaub Diphenyl giebt.

P. Gukassianz (3) studirte das Verhalten des *Resorcins* gegen *Oxalsäure* (4) bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (Schwefelsäure, Glycerin, Phosphorsäureanhydrid) und erhielt hierbei zwei Farbstoffe von der Formel $C_{14}H_8O_5$, von denen der eine hellgelbe, in Alkohol unlösliche, von Kalilauge leicht aufgenommen wurde und dabei eine grüne Fluorescenz zeigte, der andere eine in Alkohol lösliche dunkelbraune Masse bildete, die sich in Kalilauge mit brauner Farbe löste, ohne dabei im Geringsten zu fluoresciren.

(1) Ber. 1878, 1559, 2168. — (2) JB. f. 1872, 407. — (3) Ber. 1878, 1184. — (4) JB. f. 1877, 561.

Bindschedler und Busch (1) machten Angaben über die Darstellung von *Fluoresceïn* und daraus gewonnenen Farbstoffen (2) im Großen. — Das *Fluoresceïn* wird beim einstündigen Schmelzen von 100 Thl. Resorcin mit 75 Thl. Phtalsäureanhydrid bei 210° erhalten und nach dem Abkühlen fein gepulvert. — *Gelbliches Eosin*, in Wasser löslich (*Tetrabromfluoresceïnnatrium*), erhält man, wie folgt: 1 kg feingepulvertes Fluoresceïn wird in 10 l Alkohol vertheilt und unter Umrühren mit 1,1 kg Brom versetzt. Das hierdurch schon theilweise bromirte Fluoresceïn geht in Lösung und wird nun von Neuem vorsichtig mit 1,1 kg Brom nach und nach behandelt. Jeder Tropfen Brom bringt einen krystallinischen Niederschlag von Tetrabromfluoresceïn hervor. Man läßt den Niederschlag sich absetzen, decantirt und wäscht mit Alkohol, schließlich mit Wasser, bis das Product vollkommen neutral ist. Hierauf wird es mit Aetznatron in Lösung gebracht und wird die letztere, die nicht alkalisch reagiren darf, bis zur Krystallisation eingedampft. — *Bläuliches Eosin*, wasserlöslich (*Tetrajodfluoresceïnnatrium*), entsteht, wenn man zu einer alkalischen Lösung von Fluoresceïn eine alkalische Lösung der berechneten Menge Jod hinzubringt und dann mit einer Säure versetzt, als ein krystallinischer Niederschlag. Durch Lösen in Aetznatron und Eindampfen wird das käufliche Product erzeugt. Es zeigt in wässeriger Lösung keine Spur von Fluorescenz. — *Safrosin*, wasserlöslich, ist ein Natriumsalz des nitrirten Eosins und wird erhalten, wenn man 9 kg Eosin in alkalischer Lösung mit 8 kg Natronsalpeter und dann nach dem Erhitzen bis zum Kochen mit 15 kg Schwefelsäure von 66° B. versetzt. Der Niederschlag von der Farbe des Schwefelmangans wird nach dem Auswaschen in Aetznatron gelöst und die Lösung eingedampft. Der Farbstoff färbt Wolle intensiver roth und mehr bläulich als Eosin und liefert mit Naphtalinorange ein geeignetes Surrogat für Cochenille. — *Eosin, in Alkohol löslich*, zeigt mehr blüthenähnliche Schattirungen als

(1) Chem. News 38, 226. — (2) JB. f. 1876, 437.

die wasserlöslichen Eosine und ist beständiger. Es wird erhalten beim Erhitzen von 5 kg Eosin mit 10 l reinem Methylalkohol und 9 kg Schwefelsäure von 66° B. während 4 Stunden im Wasserbade. Das so erhaltene *Methylderivat* des Tetrabromfluoresceïns wird durch Eingiefsen in viel Wasser, Filtriren und Auswaschen gereinigt und als Kaliumsalz in den Handel gebracht. In getrocknetem Zustande ist es in einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser löslich; diese Lösung besitzt eine prachtvolle Fluorescenz. Die auf gleiche Weise erhaltenen *Aethylderivate* sind etwas weniger gelblich gefärbt.

Girard und Pabst (1) geben an, dafs *Fluoresceïn* in einer Lösung von Schwefelsäure durch *Nitrosulfonsäure* (Bleikammerkrystalle) in *Nitrosofluoresceïn* übergeführt wird. Dasselbe besitzt das Aussehen des Methylfluoresceïns und liefert Chlor- und Bromderivate, welche die Färbekraft des Eosins besitzen.

Ed. Willm, G. Bouchardat und Ch. Girard (2) theilen (in einem Patente) mit, dafs bei der Einwirkung *von Chlor oder unterchloriger Säure auf Phtaleïne* dem *Eosin* (3) ähnliche Farbstoffe entstehen. Der von Ihnen *Aureosin* genannte Körper entsteht, wenn 1 kg Fluoresceïn in 10 l kalten Wassers mit einem geringen Ueberschufs von caustischem Natron in Lösung gebracht, dann mit einer Lösung von unterchlorigs. Natrium oder Chlorkalk, welche 1,7 kg wirksames Chlor enthält, versetzt und endlich mit einem kleinen Ueberschufs von Salzsäure sauer gemacht wird. Das Aureosin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien. Die concentrirte Lösung ist braun, etwas verdünnt erscheint sie oberflächlich grün, sehr verdünnt rosenroth, im durchfallenden Lichte mit einem gelblichgrünen Dichroïsmus. Es färbt Wolle und Seide ohne Beize mit den nämlichen Farbenerscheinungen. Wird Aureosin mit verdünnter Salpetersäure oder besser mit Kalisalpeter und Eisessig nitrirt, so ent-

(1) Bull. soc. chim. [2] **30**, 531. — (2) Ber. 1878, 1950 (deutsches Patent Nr. 2618 vom 4. August 1877). — (3) JB. f. 1875, 443 und 444; f. 1876, 441.

steht ein prachtvoller rother Farbstoff, das *Rubeosin*. Aus der essigsauren Lösung wird dasselbe durch Wasser ausgefällt.

R. Nietzki (1) hat Seine (2) Methode der *Chinon*- und *Hydrochinondarstellung* aus Anilin derart verbessert, dafs Er jetzt auf 1 Thl. Anilin und 8 Thl. Schwefelsäure 30 Wasser anwendet. Zur Hydrochinonbereitung werden diesem Gemisch $2^1/_2$ Thl. Kaliumdichromat zugefügt, schweflige Säure eingeleitet oder besser ein Sulfid zugegeben und mit Aether ausgeschüttelt. Die Ausbeute beträgt 50 Proc. vom angewandten Anilin. Für Chinon werden $3^1/_2$ Thl. Kaliumdichromat zugesetzt und mit Aether extrahirt. Die Ausbeute beträgt 68 Proc. vom angewandten Anilin.

Derselbe (3) hat Seine (4) Untersuchungen über die *Nitroderivate des Hydrochinons* fortgesetzt. — *Chinon* wird von kalter Salpetersäure ohne Veränderung gelöst, in der Wärme wird *Oxalsäure* gebildet. *Hydrochinon* wird bei der directen Behandlung mit Salpetersäure heftig oxydirt. Leichter hingegen kann ein *Dinitrohydrochinon* durch Zersetzung des *Dinitrodiacetylhydrochinons* dargestellt werden. Das schon von Rakowsky (5) erhaltene *Diacetylhydrochinon* entsteht leicht beim Erwärmen von Hydrochinon mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid und krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 120° schmelzenden Blättern; es geht leicht, schon bei längerem Waschen mit Wasser, wieder in Hydrochinon und Essigsäure über. Beim Eintragen in kalte rauchende Salpetersäure entsteht das aus Alkohol in schwefelgelben, bei 96° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Dinitrodiacetylhydrochinon*, aus dem durch Auflösen in Kalilauge, Versetzen mit Säure und Ausschütteln mit Aether das Dinitrohydrochinon erhalten werden kann. Das letztere ist identisch mit der von Strecker (6) aus Dinitroarbutin mit verdünnten Säuren erhaltenen, gleich zusammenge-

(1) Ber. 1878, 1102. — (2) JB. f. 1877, 644. — (3) Ber. 1878, 469 und 1448. — (4) JB. f. 1877, 647 (die Nitracetsäure scheidet Nietzki durch das Barytsalz ab). — (5) Neues Handwörterbuch der Chemie 3, 560 (nach einer Privatmittheilung). — (6) JB. f. 1861, 772.

setzten Substanz. Es schmilzt unter Bräunung bei 135 bis 136°, löst sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser, Alkohol und Aether. Die gelbe Farbe dieser Lösungen, welche die Haut intensiv carminroth färben, wird durch Alkalien durch Blutroth in Blauviolett umgeändert. Seine Salze sind leicht löslich, mit Ausnahme des Baryumsalzes $C_6H_2(NO_2)_2O_2Ba$, welches feine schwarze Nadeln bildet. Durch Oxydationsmittel und Reductionsmittel wird das Dinitrohydrochinon leicht verändert; Chlor führt es in *Chlorpikrin* über. — Das schon von Rakowsky (1) dargestellte Diäthylhydrochinon geht in essigs. Lösung mit Salpetersäure je nach der Concentration der letzteren in *Dinitrodiäthylhydrochinon* (citronengelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche, bei 172° schmelzende Blättchen) oder in *Trinitrodiäthylhydrochinon* (2) über. Das letztere krystallisirt aus Alkohol in langen strohgelben Nadeln, die bei 133° schmelzen und sich am Lichte orangegelb färben. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 110 bis 120° geht es vollständig in einen hochrothen, in Alkohol fast unlöslichen Körper über. (Daneben wird Salpetrigsäureäther (3) gebildet.) Derselbe krystallisirt aus Eisessig in zinnoberrothen, bei 245° schmelzenden Blättchen mit bläulichem Reflex. Er besitzt die Zusammensetzung $C_8H_{10}N_4O_6$ und die Constitution :

$$C_6\begin{cases}H\\(NO_2)_2\\(NH_2)_2\\O\,.\,C_2H_5.\end{cases}$$

Beim Kochen mit wässeriger Kalilauge löst er sich unter Ammoniakentwicklung zu einer tieforangegelben Flüssigkeit, aus der Säuren eine hellgelbe Substanz abscheiden, die wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Ammoniak und Alkalien löslich ist und aus Alkohol in goldgelben, violett schimmernden, bei 143° unter

(1) Neues Handwörterbuch der Chemie [illegible], 560 (nach einer Privatmittheilung). — (2) Vgl. Habermann, Nitroderivate des Dimethylhydrochinons in diesem Bericht. — (3) Vgl. Laubenheimer, JB. f. 1876, 381 und diesen JB. S. 483, sowie A. Bantlin, dieser JB. S. 545.

schwacher Verpuffung schmelzenden Nadeln krystallisirt. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_8H_8N_2O_7$, die Constitution $C_6H(NO_2)_2(OH)_2O . C_2H_5$ und ist demnach der *Monoäthyläther* eines *Dinitrotrioxybenzols*. Die *Alkalisalze* desselben sind in Wasser leicht löslich, die *Baryumverbindung* bildet sehr schwer lösliche orangefarbene Nadeln.

J. Habermann (1) hat einige Derivate des *Dimethylhydrochinons* dargestellt. — Beim Einleiten von trocknem Chlorgase in eine Lösung desselben in Eisessig scheidet sich zunächst *Dichlordimethylhydrochinon* aus. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, leichter in kochendem Eisessig, leicht auch in Aether und Alkohol löslich und krystallisirt in farblosen, bei 126° schmelzenden Nadeln. — Weitere Behandlung mit Chlor führt es in *Tetrachlordimethylhydrochinon* $C_6Cl_4(O . CH_3)_2$ über, das unlöslich in Wasser, leicht in Eisessig und Alkohol, weniger löslich in Aether und 90 procentiger Essigsäure ist und in gelblichen, bei 153 bis 154° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Daneben entsteht *Chloranil* und eine bei 79° schmelzende Substanz, die *Trichlordimethylhydrochinon* zu sein scheint. — *Dibromdimethylhydrochinon* entsteht bei der Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Dimethylhydrochinon in Eisessig, ist unlöslich in Wasser, wenig in 80 procentiger Essigsäure, Aether und Alkohol, leicht löslich in siedendem Eisessig und krystallisirt in farblosen, bei 142° schmelzenden Nadeln. — *Mononitrodimethylhydrochinon* wird erhalten, wenn man Dimethylhydrochinon mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser von 40 bis 50° schüttelt, dann mit $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ des Volumens an Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration versetzt. Beim Umschütteln entsteht zuerst eine gelbe klare Flüssigkeit, welche sich bald durch ausgeschiedene Kryställchen von der obigen Zusammensetzung trübt. Die Substanz ist nicht in kaltem, wenig in heißem Wasser löslich und krystallisirt aus 50 procentigem Alkohol in verfilzten seideglänzenden, bei 70 bis 71° schmelzenden

(1) Ber. 1878, 1034.

Nadeln von rein goldgelber Farbe. Durch Chlor wird es in Eisessiglösung in *Chloranil* und in geringe Mengen von *Trichlormononitrodimethylhydrochinon* übergeführt, von Brom nicht angegriffen. — In einer Lösung von Eisessig wird Dimethylhydrochinon durch gewöhnliche Salpetersäure in *Dinitrodimethylhydrochinon* verwandelt, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig und kochendem Alkohol ist und aus letzterem Lösungsmittel in bei 169 bis 170° schmelzenden Nadeln krystallisirt. — *Trinitrodimethylhydrochinon* entsteht bei der Behandlung von Dimethylhydrochinon oder besser Dinitrodimethylhydrochinon in Eisessig mit einem Gemenge von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thl. concentrirter Schwefelsäure, ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in kochendem 80 procentigem Weingeist und krystallisirt in langen gelben, gerippten, prismatischen, bei 100 bis 101° schmelzenden Nadeln, die sehr spröde und elektrisch sind.

Å. G. Ekstrand (1) hat die schon von Grimm (2) begonnene Untersuchung über das *Phtaleïn* des *Hydrochinons* fortgesetzt. Zur Reinigung des nach der Methode von Nietzki (3) dargestellten Hydrochinons empfiehlt Er, das letztere in concentrirter wässeriger Lösung unter Zusatz von etwas schwefliger Säure mit Thierkohle zu kochen. Zur Darstellung des Phtaleïns werden 2 Mol. Hydrochinon mit 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und dem 2 bis 3 fachen Gewicht Zinnchlorid 12 bis 14 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Das Product wird zum Entfernen von Zinnchlorid und unverändertem Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid andauernd mit Wasser gekocht. Im Anfange zähe, wird es allmählich krystallinisch, besonders wenn man Sorge trägt die Kuchen möglichst zu zerkleinern. Der krystallinische Rückstand wird in verdünntem Weingeist gelöst und lange mit Thierkohle gekocht. Das anfangs trübe Filtrat erstarrt nach und nach zu einer Masse verfilzter Nadeln. Das reine Hydrochinonphtaleïn :

(1) Ber. 1878, 713. — (2) JB. f. 1873, 453. — (3) JB. f. 1877, 644; Ber. 1878, 1102.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COC_6H_3-OH \\ \quad\quad\quad >O \\ COC_6H_3-OH\end{matrix}\right.$$

ist farblos und schmilzt bei 226 bis 227°. — Das *Diacetylphtaleïn* $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$, durch 2- bis 3 stündiges Erhitzen des Phtaleïns mit Essigsäureanhydrid erhalten, bildet farblose, in siedendem Holzgeist lösliche, bei 210° schmelzende Krystalle. — *Pentabromhydrochinonphtaleïn* :

$$C_{20}H_7Br_5O_5$$

wird durch Behandeln des Phtaleïns in essigs. Lösung mit einem Ueberschufs an Brom erhalten und bildet aus Nitrobenzol krystallisirt kleine, über 300° schmelzende Tafeln, die sich farblos in Alkalien lösen. — Das *Hydrochinonphtalin* $C_{20}H_{14}O_5$ entsteht bei mehrstündigem Erhitzen des Phtaleïns mit Natronlauge und Zinkstaub und kann durch Ansäuern der Lösung und Extraction mit Aether gewonnen werden. Mit 1 Mol. Benzol krystallisirt es in grofsen farblosen Tafeln. Es löst sich farblos in Alkalien, wird aber beim Stehen, schneller beim Erwärmen unter Rückbildung des Phtaleïns violett gefärbt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe; die Lösung giebt beim Verdünnen mit Wasser einen olivengrünen flockigen Niederschlag des *Hydrochinonphtalidins*, der sich in Aether mit grüner Fluorescenz löst. — Das *Diacetylphtalin*, $C_{20}H_{12}O_5(C_2H_3O)_2$, krystallisirt aus Holzgeist in farblosen, bei 190 bis 191° schmelzenden Prismen. Von Alkalien wird es anfangs nicht angegriffen, aber schon bei gelindem Erwärmen unter Zersetzung violett gefärbt.

A. W. Hofmann (1) hat gefunden, dafs die Muttersubstanz des *Cedrirets* oder Cörulignons (2) der im Buchenholztheeröl vorkommende *Dimethyläther der Pyrogallussäure* $C_6H_3\left\{\begin{matrix}O.CH_3 \\ O.CH_3 \\ OH\end{matrix}\right.$ ist. Zur Isolirung dieses Körpers aus dem Theeröl wurde die bei 250 bis 270° siedende Fraction des letzteren mit

(1) Ber. 1878, 333 — (2) Berzelius' Jahresbericht 15, 408; JB. f. 1873, 504; f. 1874, 540; f. 1875, 498.

Benzoylchloryd behandelt und das hierbei erhaltene krystallinische, zwischen 107 und 110° schmelzende Product durch Alkali zerlegt. Aus dem auf diese Weise gewonnenen, zwischen 250 bis 265° siedenden Oel konnten durch Abkühlung prachtvolle weifse Prismen des oben erwähnten Aethers erhalten werden, die bei 51 bis 52° schmelzen, bei 253° constant sieden und beim Erhitzen mit Salzsäure in Chlormethyl und Pyrogallussäure gespalten werden. Denselben Aether erhielt Hofmann auch durch 4- bis 5stündiges Erhitzen von 1 Mol. Pyrogallussäure, 2 Mol. Kaliumhydroxyd und 2 Mol. Jodmethyl in einer Lösung von Methylalkohol auf 150 bis 160°. Die Ueberführung des Aethers in Cedriret kann durch verschiedene Oxydationsmittel (Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Eisenchlorid, rothes Blutlaugensalz), aber nicht durch den Sauerstoff der Luft oder Ozon bewirkt werden und gelingt am besten mit Kaliumdichromat in Eisessig, oder durch Zusatz von Salzsäure zu einer heifsen, mit Kaliumdichromat vermischten Lösung des Aethers in Natronlauge. Es wird hierbei aller Wahrscheinlichkeit nach zuerst ein bisher nicht isolirtes Zwischenproduct von der Formel $C_6H_3(OCH_3)_2.O\text{-}O.(OCH_3)_2C_6H_3$ gebildet, das dann durch weitere Oxydation in Cedriret (Cörulignon):

$$\begin{array}{l} C_6H_2\begin{cases}(OCH_3)_2\\ O\end{cases} \\ \quad | \qquad\quad | \\ C_6H_2\begin{cases}O\\ (OCH_3)_2\end{cases}\end{array}$$

übergeht.

Derselbe (1) hat aus dem entsprechenden Diäthyläther der Pyrogallussäure das *Aethylcedriret* erhalten. Hierbei theilt Er neue Beobachtungen über die Darstellung und Eigenschaften der *Aethyläther der Pyrogallussäure* (2) mit. Von diesen erhielt Er die besten Ausbeuten, wenn Er (nach der Methode von Benedikt) 1 Mol. Pyrogallussäure, 3 Mol. Aetzkali und 3 Mol. äthylschwefels. Kalium anwendete. Um die Aether aus dem

(1) Ber. 1878, 797. — (2) R. Benedikt, JB. f. 1876, 451.

Rohproducte der Reaction abzuscheiden, sättigt man die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure, entfernt alsdann den Alkohol durch Destillation im Wasserbade und schüttelt den trocknen stark gefärbten Rückstand mit Aether aus. Der Aether hinterläfst nach dem Verdampfen ein dunkelbraunes Oel von auffallendem Buchenholztheergeruch, welches durch Waschen mit seinem eigenen Volumen Wasser von unveränderter Pyrogallussäure befreit und dann mit Natronlauge behandelt wird. Hierbei bleibt der tertiäre Aether ungelöst, während der primäre und secundäre in Lösung gehen. Beim Behandeln des Gemenges der drei Aether mit einer unzureichenden Menge Natronlauge wiederum geht nur der primäre Aether in Lösung. — Der primäre Aether *(Pyrogallussäuremonoäthyläther)* besitzt die schon von Benedikt angegebenen Eigenschaften. — Der *Pyrogallussäurediäthyläther* $C_6H_3(OC_2H_5)_2OH$ krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in bei 79° schmelzenden Krystallen und liefert bei der Behandlung mit Kaliumdichromat in Eisessig eine dem Cedriret analoge Verbindung :

$$\begin{array}{l} C_6H_2\left\{\begin{array}{l}(OC_2H_5)_2\\ O\end{array}\right. \\ \quad | \qquad\quad | \\ C_6H_2\left\{\begin{array}{l}O\\ (OC_2H_5)_2,\end{array}\right. \end{array}$$

die von Hofmann als *Aethylcedriret* bezeichnet wurde. Dieselbe ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und krystallisirt in langen dünnen carmoisinrothen Nadeln mit bläulichgrünem Cantharidenschimmer, die beim Trocknen oder Zerreiben hellroth werden und sich in concentrirter Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe lösen. Mit schwefliger Säure geht es in das bei 176° unter Zersetzung schmelzende *Hydroäthylcedriret* $OH(OC_2H_5)_2C_6H_2\text{-}C_6H_2(OC_2H_5)_2OH$ *(Tetraäthyläther* des *Hexaoxydiphenyls)* über, das unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether ist und durch die gelindesten Oxydationsmittel in Aethylcedriret verwandelt wird. — Der *Pyrogallussäuretriäthyläther* $C_6H_3(OC_2H_5)_3$ krystallisirt in langen, bei 39° schmelzenden Nadeln, die in ihrem physikalischem Verhalten den beiden oben erwähnten Aethern ähnlich sind, aber von Natronlauge nicht gelöst werden.

R. Benedikt (1) hat durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phloroglucin ein *Trinitrosophloroglucin* erhalten. Um diesen Körper darzustellen, werden 10 g Phloroglucin (1 Mol.) in 300 cc Wasser gelöst und mit 12 g Eisessig (3 Mol.) versetzt. Dann kühlt man auf 8 bis 9° ab, bedeckt die Flüssigkeit mit einer dünnen Schicht Aether, um die Luft möglichst abzuhalten und setzt eine concentrirte, sehr gut gekühlte Lösung von salpetrigs. Kalium zu, die 16 g (3 Mol.) des reinen Salzes enthält. Nach einigem Stehen wird die dunkelbraune, schon Krystalle des grünen sauren Kaliumsalzes enthaltende Lösung mit Aetzkali übersättigt und mit Weingeist versetzt. Hierdurch wird das *neutrale Trinitrosophloroglucinkalium* $C_6(NO)_3(OK)_3$ in schönen grünen voluminösen Nadeln in nahezu reinem Zustande (70 Proc. Ausbeute) ausgefällt. Es ist leicht in Wasser, schwer in verdünnter Kalilauge löslich, unlöslich in Alkohol. Zur Reinigung wird es in Wasser gelöst und mit Alkohol, dem man etwas Kalilauge zugesetzt, ausgefällt. Das Salz läfst sich ohne Zersetzung bis über 130° erwärmen, bei weiterem Erhitzen explodirt es. Ebenso giebt das Betropfen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure zu heftigen Explosionen Veranlassung. — Das *Trinitrosophloroglucinblei* wird durch Fällung einer verdünnten Lösung des Kalisalzes mit Bleizucker als gelber Niederschlag erhalten und stellt getrocknet ein leichtes zimmetbraunes Pulver dar, welches beim Erhitzen mit der gröfsten Heftigkeit explodirt. — Das *freie Trinitrosophloroglucin* (2) $C_6(NO)_3(OH)_3$ kann durch vorsichtiges Zerlegen des mit Alkohol angerührten Bleisalzes durch verdünnte Schwefelsäure und Verdunsten der alkoholischen

(1) Ber. 1878, 1374; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 258. — (2) Benedikt macht darauf aufmerksam, dafs bei der Bildung von Nitrosoderivaten der Phenole jede Hydroxylgruppe der letzteren den Eintritt einer Nitrosogruppe zu erleichtern scheint. So kann in die Kohlenwasserstoffe (Benzol und Naphtalin) die Gruppe NO nur schwierig und auf Umwegen eingeführt werden. Hingegen nehmen die einwerthigen Phenole (Phenol, Thymol, Naphtol) leicht eine NO-Gruppe auf. Die zweiwerthigen Phenole (Resorcin und Orcin) geben Dinitrosoderivate. Das dreiwerthige Phenol Phloroglucin geht in Trinitrosophloroglucin über.

Lösung in warzenförmig gruppirten Nadeln erhalten werden, die leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether sind. Trinitrosophloroglucin löst sich in einem Gemisch von gleichen Theilen Salpetersäure (1,40 spec. Gew.) und englischer Schwefelsäure unter heftiger Reaction (1) auf und geht schon bei gewöhnlicher Temperatur in *Trinitrophloroglucin* über. Das Reactionsproduct wird nach dem Verdünnen mit Aether ausgezogen und der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die so gereinigte Substanz von der Formel $C_6(NO_2)_3(OH)_3 + H_2O$ besitzt nach den Messungen von Ditscheiner hexagonale Krystallform XY-YZ=ZX=88°42′. Beobachtete Flächen : 110 . $22\bar{1}$. $10\bar{1}$. $11\bar{2}$. Beobachtete Winkel : (100) : ($1\bar{2}\bar{2}$) 68°42′, (100) : ($2\bar{1}\bar{1}$) 34°21′, (100) : ($22\bar{1}$) 48°50′, (100) : 010) 91°18′, (100) : ($11\bar{2}$) 114°40′, (100) : ($10\bar{1}$) 60°45′. Trinitrophloroglucin verliert bei 100° sein Krystallwasser und wird matt. Bei 130° beginnt es zu sublimiren, bei 158° schmilzt es, ohne sich zu zersetzen, explodirt aber bei weiterem Erhitzen. In heifsem Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, von concentrirter Schwefelsäure wird es erst bei hoher Temperatur zerlegt. Es ist ähnlich der Pikrinsäure mit einem grofsen Färbevermögen für thierische Faser begabt, nur giebt es sattere, schönere Töne als diese. Mit Cyankalium giebt es die Isopurpursäurereaction. Bei der Reduction mit Schwefelwasserstoff scheint sich die der Pikraminsäure entsprechende Verbindung zu bilden. Derselbe Körper entsteht vorübergehend bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure. Bei weiterem Kochen entfärbt sich die Flüssigkeit. Aus der entzinnten und in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre concentrirten Lösung konnte jedoch kein salzs. Triamidophloroglucin ausgeschieden werden. Dasselbe scheint sich unter Bildung von Salmiak zersetzt zu

(1) Erbsengrofse Stücke entzünden sich auf der Oberfläche der Salpeterschwefelsäure und rotiren darauf als glühende Kugeln mit knisterndem Geräusch bis zu ihrer Auflösung umher.

haben. Trinitrophloroglucin ist eine starke Säure, welche Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt und mit Basen drei Reihen explosiver Salze liefert. Das *neutrale Kaliumsalz* $C_6(NO_2)_3(OK)_3$ besteht aus wasserfreien orangerothen, langen diamantglänzenden Nadeln, das nicht so wie dieses glänzende *einfachsaure Kaliumsalz* $(C_6(NO_2)_3(OK)_2OH$ ist tiefgelb gefärbt, *das zweifachsaure Kaliumsalz* $C_6(NO_2)_3(OK)(OH)_2 + H_2O$, bildet lange; sehr feine, seideglänzende, schwefelgelbe Nadeln, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und matt werden. Alle drei Kaliumsalze sind in kaltem Wasser schwer löslich. — Das *neutrale Ammoniumsalz* verhält sich wie das entsprechende Kaliumsalz. Das *Baryumsalz* (mikroskopisch kleine schwefliggelbe, selbst in siedendem Wasser unlösliche Nadeln) und das *Bleisalz* (amorpher, flockiger Niederschlag) entstehen bei der Einwirkung von Barytwasser resp. Bleizuckerlösung auf eine wässerige Lösung von Trinitrophloroglucin.

Nach H. Bekurts und R. Otto (1) wird *Paratoluoldisulfid* (Schmelzpunkt 43°) bei der Einwirkung von *Schwefelsäuremonochlorhydrin* $SO_2(OH)Cl$ auf *p-Toluolsulfhydrat* gebildet.

F. Tiemann und C. Schotten (2) beschreiben die Darstellung und Eigenschaften der drei *Kresole* (3) und der daraus mittelst der Chloroformreaction (4) erhaltenen *Oxytoluylaldehyde*, sowie der aus letzteren gewonnenen *Oxytoluylsäuren*. — *Ortho-* und *Parakresol* wurden durch Zerlegen der entsprechenden schwefels. Diazoverbindungen mit Wasser dargestellt und hierbei 70 bis 75 Proc. der angewandten Toluidine erhalten. Die *Metaverbindung* stellten Sie aus Thymol dar und gewannen gewöhnlich 34 Proc. vom Gewichte des letzteren. Bei der Einwirkung des Chloroforms verfuhren Sie in folgender Weise: 20 Thl.

(1) Ber. 1878, 2066. — (2) Ber. 1878, 767. — (3) Städeler, JB. f. 1851, 527; Williams und Fairlie, JB. f. 1854, 606; Duclos, JB. f. 1859, 469; Griefs, JB. f. 1866, 458; Wurtz, JB. f. 1870, 558; Marasse, JB. f. 1868, 458; Engelhardt und Latschinoff, JB. f. 1869, 574; Oppenheim und Pfaff, JB. f. 1875, 584; Kekulé, JB. f. 1874, 476; Ihle, JB. f. 1876, 452. — (4) JB. f. 1876, 485.

Kresol wurden mit einer Lösung von circa 50 Thl. Natriumhydrat in 150 Thl. Wasser unter allmählichem Zusatz von 30 bis 40 Thl. Chloroform 3 bis 4 Stunden am Rückflufskühler erhitzt. Statt des Natrons konnte auch die äquivalente Menge Kali ohne Aenderung der Resultate angewendet werden. Nach Beendigung der Reaction wird die Lösung angesäuert und im Dampfstrom destillirt. Es geht dabei mit dem nicht angegriffenen Kresol ein der salicyligen Säure homologer Aldehyd in das Destillat über. Die zurückbleibende Lösung wird noch warm von dem ausgeschiedenen rosolsäureartigen Harze abfiltrirt; bei dem Erkalten des Filtrates krystallisirt, wenn man von dem Ortho- oder Metakresol ausgegangen ist, ein Homologes des Paraoxybenzaldehyds, aus dem Parakresol entsteht eine derartige Verbindung nicht. — Die beiden aus dem Ortho- und Metakresol entstehenden *Homoparoxybenzaldehyde* geben wie der Paroxybenzaldehyd selbst mit Natriumdisulfit leicht lösliche Doppelverbindungen. — Die drei aus den verschiedenen Kresolen gebildeten *Homosalicylaldehyde* gehen dagegen, wie der Salicylaldehyd, mit saurem schwefligs. Natrium schwer lösliche Doppelverbindungen ein. Um den Homosalicylaldehyd von dem gleichzeitig überdestillirten Kresol zu trennen nimmt man beide in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit saurem schwefligs. Natrium aus. Eine sich dabei etwa ausscheidende Doppelverbindung ist nur äufserst schwierig von anhaftendem Kresol zu befreien. Man wendet daher zweckmäfsig, um eine Krystallausscheidung zu vermeiden, verdünnte Lösungen von Natriumdisulfit an, wenn es sich um die Reindarstellung von Homosalicylaldehyden handelt. — Aus den Lösungen, in welchen die Natriumdisulfitverbindungen der Aldehyde enthalten sind, werden die letzteren durch die verdünnte Schwefelsäure und Durchleiten eines Dampfstromes in Freiheit gesetzt. Die Homosalicylaldehyde gehen dabei theilweise in das Destillat über, während die Homoparoxybenzaldehyde zurückbleiben. Man gewinnt nach dieser Methode circa 20 Proc. Homosalicylaldehyd und 8 bis 10 Proc. Homoparoxybenzaldehyd vom Gewichte des angewandten Ortho- resp. Metakresols; aus dem Parakresol

erhält man fast 25 Proc. seines Gewichtes an Homosalicylaldehyd. Es empfiehlt sich in allen Fällen, mit nicht zu grofsen Mengen Kresol (höchstens nur 20 bis 25 g) zu arbeiten. — Die drei isomeren Homosalicylaldehyde zeigen die folgenden Unterschiede der Schmelz- und Siedepunkte:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Orthohomosalicylaldehyd	17°	208 bis 209°
Metahomosalicylaldehyd	54°	222 bis 223°
Parahomosalicylaldehyd	56°	217 bis 218°.

Die Homosalicylaldehyde lösen sich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Mit Eisenchlorid giebt der Orthoaldehyd eine bläuliche, der Metaaldehyd eine violette, der Paraaldehyd eine tiefblaue Reaction. Der Geruch der drei Aldehyde ist dem des Salicylaldehyds ähnlich, erinnert jedoch gleichzeitig an Bittermandelöl (namentlich die Metaverbindung). Von Ammoniak und caustischen Alkalien werden die Homosalicylaldehyde, wie die salicylige Säure, tiefgelb gefärbt; die gebildeten Ammoniaksalze sind in überschüssigem Ammoniak nur wenig löslich. Aus alkoholischen, mit wenig Ammoniak versetzten Lösungen der drei Homosalicylaldehyde fällen Bleiacetat und Silbernitrat weifse Niederschläge, Kupfersulfat bringt darin grüne Fällungen hervor, welche von überschüssigem Ammoniak nicht gelöst werden. — Die beiden Homoparoxybenzaldehyde unterscheiden sich in ihren Schmelz- und Erstarrungspunkten wie folgt:

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
Orthohomoparoxybenzaldehyd	115°	108°
Metahomoparoxybenzaldehyd	110°	101°.

Mit Eisenchlorid giebt Orthohomoparoxybenzaldehyd eine blauviolette, die Metaverbindung eine hellrosarothe Reaction. Die beiden Aldehyde lösen sich leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Chloroform. Von Alkalien und Ammoniak werden sie leicht aufgenommen; die dabei entstehenden Lösungen sind farblos. In wässerigen oder alkoholischen Lösungen der beiden Aldehyde, welche man mit wenig Ammoniak versetzt hat, werden durch Silbernitrat und Bleiacetat weifse

Niederschläge erzeugt. Auf Zusatz von Kupfersulfat scheiden sich blaue Kupfersalze ab, welche sich in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe lösen. — Von den Homosalicylaldehyden unterscheiden sich die Homoparoxybenzaldehyde, außer durch die Nichtflüchtigkeit mit den Wasserdämpfen, durch geringere Löslichkeit in Chloroform, durch leichte Löslichkeit in Ammoniak, durch ihre farblosen Ammoniaklösungen und durch die leichte Löslichkeit ihrer Kupfersalze in überschüssigem Ammoniak. — Durch Oxydation, und zwar am besten durch schmelzendes Kalihydrat, gehen die Oxytoluylaldehyde in Oxytoluylsäuren über. Aus den drei Homosalicylaldehyden entstehen hierbei die drei schon bekannten *Kresotinsäuren* (α, β und γ), aus den Homoparoxybenzaldehyden zwei neue Homoparoxybenzoësäuren. Die *Orthohomosalicylsäure* (= β-Kresotinsäure) (1) $C_6H_3(OH)_{[1]}.CH_{3[3]}COOH_{[6]}$ schmilzt bei 159 bis 160°. Die *Orthohomoparoxybenzoësäure* $C_6H_3(OH)_{[1]}CH_{3[2]}COOH_{[4]}$ ist schwer in kaltem Wasser und Chloroform, leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus Wasser in kleinen, meist schwach fleischroth gefärbten Nadeln, welche 1/2 Mol. Krystallwasser enthalten. Sie schmilzt bei 172 bis 173°. — Die *Metahomosalicylsäure* (= γ-Kresotinsäure) (2) $C_6H_3(OH)_{[1]}CH_{3[3]}COOH_{[6]}$ schmilzt bei 173°. — *Metahomoparoxybenzoësäure*

$$C_6H_3(OH)_{[1]}CH_{3[3]}COOH_{[4]}$$

krystallisirt mit 1/2 Mol. Krystallwasser aus Wasser in kleinen, bei 177 bis 178° schmelzenden Nadeln. — Die *Parahomosalicylsäure* (= α-Kresotinsäure) (2) $C_6H_3(OH)_{[1]}CH_{3[4]}COOH_{[2]}$ schmilzt bei 151°. — Die *Homosalicylsäuren* verhalten sich gegen Lösungsmittel und Reagentien fast genau wie Salicylsäure. Sie lösen sich nur sehr schwierig in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform. Aus Wasser oder verdünntem Alkohol krystallisiren sie in blendend weißen Nadeln, welche von den Krystallen der Salicylsäure nicht zu unterscheiden sind.

(1) Kekulé, JB. f. 1874, 476. — (2) Engelhardt und Latschinoff, JB. f. 1869, 574; Ihle, JB. f. 1876, 597.

Mit Eisenchlorid entsteht die Salicylsäurereaction. Aus genau neutralisirten Lösungen der Ammoniumsalze entsteht mit Baryumchlorid kein, mit Kupfervitriol ein gelbgrüner, krystallinischer Niederschlag eines neutralen Kupfersalzes, der in vielem heifsem Wasser löslich ist. Bei Gegenwart eines Ueberschusses an Ammoniak entstehen in beiden Fällen basische Verbindungen. Silbernitrat ruft in den neutralen Ammoniumsalzlösungen weifse, in Wasser sehr schwer, in Ammoniak leicht lösliche Fällungen hervor, Bleiacetat weifse, in Essigsäure leicht lösliche Niederschläge. — Die *Homoparoxybenzoësäuren* lösen sich wenig in kaltem Wasser, noch weniger in Chloroform, leicht dagegen in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Mit Eisenchlorid geben sie keine charakteristischen Farbenreactionen. Die neutralen Baryum- und Calciumsalze sind leicht löslich, durch Ammoniak entstehen keine Fällungen basischer Salze. Aus neutralen Lösungen der Ammoniumsalze entstehen mit Kupfersulfat blaugrüne, in Wasser sehr schwer lösliche Niederschläge, bei Zusatz von wenig Ammoniak zu diesen Salzlösungen und Kupfersulfat fallen basische, in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe lösliche Niederschläge. Die Silber- und Bleisalze sind weifse, in Wasser schwer lösliche Verbindungen. — Das *Steinkohlentheerkresol* (1) scheint gemäfs der Resultate, die sich bei der Verwandlung in die obigen Aldehyde und Säuren ergaben, ein Gemenge von Ortho-, Meta- und Parakresol zu sein.

R. Nietzki (2) machte einige neue Mittheilungen über *Hydrotoluchinon* (3). Beim Erwärmen desselben mit Acetylchlorid entsteht ein aus Alkohol in grofsen farblosen Tafeln krystallisirendes *Diacetylderivat*, welches bei 52° schmilzt und mit Oxydationsmitteln in Toluchinon übergeht. — Wird ein Gemenge von 12 Thl. Hydrotoluchinon und 30 Thl. Jodmethyl mit 8 Thl. Natron und 100 Thl. Methylalkohol (oder besser mit einer Lösung der berechnete Menge Natrium in Methylalkohol) 12 Stun-

(1) Ihle, JB. f. 1876, 452. — (2) Ber. 1878, 1278. — (3) JB. f. 1877, 648.

den auf 100° erhitzt, so entsteht neben etwas *Monomethylhydrotoluchinon* (Schmelzpunkt 72°; Siedepunkt 245°; löslich in Benzol, wenig flüchtig mit den Wasserdämpfen, geht bei der Oxydation in Toluchinon über) der Hauptsache nach (60 Proc. der theoretischen Ausbeute) *Dimethylhydrotoluchinon* $C_9H_{12}O_2$. Dasselbe ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in Kalilauge, siedet bei 214 bis 218° und ist auch mit den Wasserdämpfen flüchtig. Bei der Oxydation in Essigsäure (1 Thl. Aether in 12 Thl. Essigsäure und 8 Thl. Wasser) mit Kaliumdichromat (3 Thl.) und Schwefelsäure (3 Thl.) geht es (analog dem Pyrogallussäureäthyläther (1)) in *Dioxymethylditolylchinon* $C_6H_2(CH_3)(OCH_3).O\text{-}O.(OCH_3)(CH_3)C_6H_2$ über. Dasselbe ist fast unlöslich in Wasser, leicht mit intensiv gelbrother Farbe in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol löslich und krystallisirt in hellziegelrothen bis braunen, bei 153° schmelzenden Nadeln, die vorsichtig über den Schmelzpunkt erhitzt sublimiren. — Beim Erwärmen mit wässerigem Schwefelammonium entsteht die entsprechende *Hydroverbindung* $C_{16}H_{18}O_4$, welche aus Alkohol oder Benzol in feinen, bei 173° schmelzenden Nadeln anschiefst. In Wasser ist sie nahezu unlöslich. Durch Oxydation entsteht wieder der chinonartige Körper. Wird das Hydrochinon mit der 8 bis 10 fachen Menge concentrirter Salzsäure mehrere Stunden auf 190° erhitzt, so entsteht neben Chlormethyl eine Substanz, die nach dem Trocknen auf 120° bei 232° schmilzt und schon unterhalb des Schmelzpunktes in glänzenden Blättchen sublimirt. Sie ist das Anhydrid eines *Tetraoxyditolyls* $C_6H_2(CH_3)(OH)\text{-}O\text{-}(OH)(CH_3)C_6H_2$. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in langen flachen benzolhaltigen Nadeln, aus Alkohol in farblosen glänzenden, beim Erwärmen verwitternden Blättchen. Er verbindet sich auch mit 1 Mol. Wasser, jedoch bleibt es vorläufig unentschieden, ob das letztere Krystallwasser, oder ob dieser wasserhaltige Körper Tetraoxy-

(1) Vgl. A. W. Hofmann in diesem Bericht S. 567.

ditolyl ist. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird ein halbfester, nach Citronenöl riechender *Kohlenwasserstoff* erhalten.

Nach H. Claafsen (1) liefert *Pentabromorcin* (2) beim Kochen mit Ameisensäure : Bromwasserstoff, Kohlensäure, Brom und *Tribromorcin* $C_7H_3Br_3(OH)_2$, mit Essigsäureanhydrid : *Tribromdiacetylorcin* $C_7H_3Br_3(OC_2H_3O)_2$, das in weifsen seideglänzenden, bei 143° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

O. Jacobsen (3) hat durch Schmelzen der Kaliumsalze der vier *Xylolsulfosäuren* (vgl. Sulfosäuren, diesen JB. Sulfosäuren und S. 385) mit der doppelten Menge Aetzkali vier *Xylenole* (4) dargestellt und näher beschrieben. Die Bereitungsweise war in allen Fällen dieselbe. Die Schmelze wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit kohlens. Natrium behandelt, um die immer in geringer Menge entstehenden Oxytoluylsäuren zu entfernen, dann mit Chlorcalcium getrocknet. Schliefslich wurde nach dem Entfernen des Aethers das rückständige Xylenol destillirt. Die Ausbeute war in allen Fällen eine sehr befriedigende und betrug bei einigen Operationen mehr als drei Viertel der theoretischen. — I. *o-Xylenol* (aus Orthoxylolsulfosäure) krystallisirt aus Wasser in sehr langen Nadeln, aus 8- bis 10 procentigem Alkohol in grofsen rhombischen Octaëdern, die bei 61° schmelzen und bei 225° sieden (757 mm Bar.). — *o-Xylenolnatrium* C_8H_9ONa ist in kalter concentrirter Natronlauge sehr schwer löslich und wird beim Erkalten der heifsen Lösung in sehr grofsen flachen seideglänzenden Nadeln erhalten. — *Tribrom-o-xylenol* $C_8H_6Br_3OH$ krystallisirt aus heifsem Alkohol in wollig verfilzten, feinen, schneeweifsen Nadeln, die bei 169° schmelzen. — Mit Schwefelsäure liefert das Orthoxylenol nur eine Sulfosäure. *o-Xylenolsulfos. Natrium* $C_8H_8OHSO_3Na$ krystallisirt wasserfrei in sehr schönen langen flachen Prismen

(1) Ber. 1878, 1440. — (2) Vgl. Pentabromresorcin in diesem Bericht S. 559. — (3) Ber. 1878, 23. — (4) Vgl. Wroblewsky, JB. f. 1868, 458; Wurtz, JB. f. 1868, 459; Lako, JB. f. 1876, 453; Tiemann und Mendelsohn, JB. f. 1877, 576.

oder bei schnellerer Ausscheidung in kleinen Krystallblättern, die dann meistens zu grofsen halbkugelförmigen Gruppen vereinigt sind. Das *o-xylenolsulfos. Baryum* $(C_8H_8OHSO_3)_2Ba$ ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten der heifsen Lösung oder beim langsamen Verdunsten in harten warzigen Krusten oder in einzelnen, halbkugeligen Warzen aus, welche aus mikroskopischen rhombischen Blättchen bestehen. Das *Kupfersalz* und das sehr leicht lösliche *Zinksalz* krystallisiren gut. Mit Eisenchlorid liefern die Salze eine violettblaue Färbung. — II. *1. 3. 4. m-Xylenol* ist zum Unterschiede von seinen Isomeren eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von phenolartigem Geruche, die selbst bei —20° nicht erstarrt, aber bei dieser Temperatur dickflüssig wird. Es siedet ganz constant bei 211,5° (766 mm Bar.; Quecksilberfaden ganz im Dampf). Das spec. Gewicht ist 1,0362 bei 0°. Dieses Xylenol bildete jedenfalls den Hauptheil der von Wroblewsky, Wurtz und Lako beschriebenen Körper. Mit Alkohol und Aether ist es in allen Verhältnissen mischbar, in Wasser nur sehr wenig löslich. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid zum Unterschiede von den Isomeren blau, die alkoholische grün. Die *Natriumverbindung* C_8H_9ONa ist zum Unterschiede von den Isomeren selbst in concentrirter Natronlauge leicht löslich. — *Monobrom-m-xylenol* $C_8H_8Br.OH$, durch Bromirung in essigsaurer Lösung hergestellt, ist eine farblose ölige, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit. — *Dibrom-m-xylenol* $C_8H_7Br_2OH$ wird aus seiner alkoholischen Lösung durch tropfenweise hinzugesetztes Wasser in langen, feinen, farblosen Nadeln ausgeschieden und schmilzt bei 73°. — *Tribrom-m-xylenol* $C_8H_6Br_3OH$ krystallisirt aus heifsem Alkohol in langen, vollständig farblosen Nadeln, die bei 179° schmelzen. — Beim Schütteln von Metaxylenol mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Schwefelsäure bilden sich unter mäfsiger Selbsterwärmung zwei *Sulfosäuren*, die nach einiger Zeit in sternförmig gruppirten Nadeln auskrystallisiren. Bei Zusatz von etwas Wasser scheidet sich vorwiegend die eine Sulfosäure in wasserhaltigen rhombischen Blättchen aus. Leichter lassen sich jedoch

die beiden Sulfosäuren in Form ihrer Baryumsalze vollständig trennen. Das *Baryumsalz* $(C_8H_8OHSO_3)_2Ba$, welches der in rhombischen Blättchen sich ausscheidenden Xylenolsulfosäure angehört, krystallisirt vor dem Baryumsalz der zweiten Sulfosäure aus der wässerigen Lösung in wasserfreien rechtwinkeligen Blättchen oder derberen rechtwinkeligen Tafeln, welche oft wie unregelmäßsig ausgebildete Würfel erscheinen. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, in heifsem sehr viel leichter. — Das in kaltem Wasser nicht sehr leicht lösliche *Kaliumsalz* krystallisirt in wasserfreien farblosen Krystallblättern, die baumförmig gruppirt sind. Das *Natriumsalz* bildet wasserfreie grofse Tafeln. Das *Baryumsalz der zweiten Sulfosäure* wird beim Verdampfen der Mutterlauge erhalten und bildet mikroskopische Nadeln, das *Natriumsalz* $C_8H_8OH.SO_3Na + 4H_2O$ grofse Blätter. — *Acetyl-m-xylenol* $C_8H_9O.C_2H_3O$ ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von schwachem, an Bergamottöl erinnerndem Geruch, die bei 226° (760 mm Bar.) siedet. — Der *m-Xylenolmethyläther* $C_8H_9O.CH_3$ ist ebenfalls eine farblose, in der Kälte nicht erstarrende Flüssigkeit, die bei 192° siedet und einen nur sehr schwachen, an die reinen Benzolkohlenwasserstoffe erinnernden Geruch besitzt. Unter Abkühlung mit überschüssigem Brom behandelt liefert er ein *Tribromderivat* $C_8H_6Br_3.O.CH_3$, welches in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heifsem leichter löslich ist und in grofsen farblosen flachen, bei 120° schmelzenden Nadeln krystallisirt. — III. *1. 2. 3. m-Xylenol* krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden Krystallblättchen oder langen flachen Nadeln, die bei 74,5° schmelzen und bei 211 bis 212° sieden. — Brom führt es in ein *Tribromderivat* über, das aus Alkohol in langen hellgelben, bei 175° schmelzenden Nadeln krystallisirt; Schwefelsäure liefert zwei Sulfosäuren, von deren Baryumsalzen nur eins deutlich krystallinisch ist. — IV. *p-Xylenol* (1) krystallisirt aus verdünntem

(1) Aus dem Gemisch der Xylenole, wie es aus rohem xylolschwefelsaurem Salz erhalten wird, krystallisirt in starker Kälte das Paraxylenol fast vollständig heraus. Es ist dann zwar zunächst noch von Orthoxylenol und

Alkohol in grofsen flachen, bei 74,5° schmelzenden Nadeln und sublimirt nahe über dem Schmelzpunkt in kleinen wolligen Nadeln. Mit den Wasserdämpfen ist es wie seine Isomeren leicht flüchtig, sein Siedepunkt liegt (762 mm Bar.) bei 211,5°. — Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — *p-Xylenolnatrium* C_8H_9ONa ist in kalter concentrirter Natronlauge sehr schwer löslich und wird beim Erkalten der heifsen Lösung in grofsen schönen Krystallblättern erhalten. — *Monobrom-p-xylenol* C_8H_8BrOH, durch Bromirung in Essigsäurelösung, Fällung durch Wasser und Krystallisation aus verdünntem Weingeist dargestellt, bildet eine lockere, farblose, aus langen biegsamen Nadeln bestehende Krystallmasse. Es schmilzt bei 87°. — *Tribrom-p-xylenol* $C_8H_6Br_3OH$ entsteht durch Zusatz von überschüssigem Brom zu abgekühltem Paraxylenol und krystallisirt aus heifsem Alkohol in langen, intensiv goldgelben, bei 175° schmelzenden Nadeln. — Beim Auflösen des Paraxylenols in mäfsig erwärmter Schwefelsäure bildet sich nur eine einzige *Sulfosäure*. Sie scheidet sich auf Zusatz von Wasser in krystallwasserhaltigen Blättern aus. *p-Xylenolsulfos. Baryum* $(C_8H_8OHSO_3)_2Ba$ krystallisirt in mikroskopischen, zu sternförmigen oder gröfseren warzenförmigen Gruppen vereinigten Nadeln, die wasserfrei sind und bei 115° sich zu zersetzen beginnen. — Das *Natriumsalz* $C_8H_8OH.SO_3Na + 5H_2O$ krystallisirt ausgezeichnet schön in grofsen rhombischen Tafeln mit einem spitzen Winkel von ungefähr 86,5°. An trockener Luft verwittert es schon bei gewöhnlicher Temperatur. — *Acetyl-p-xylenol* $C_8H_9.O.C_2H_3O$ bildet eine farblose, auch bei −20° nicht erstarrende Flüssigkeit von schwachem, etwas an Bergamottöl erinnerndem Geruch, die bei 237° (bei 768 mm Bar.) siedet und bei 15° das spec. Gewicht 1,0264 zeigt. — *p-Xylenolmethyläther* $C_8H_9O.CH_3$ ist eine farblose, in der Kälte nicht erstarrende ölige Flüssigkeit von

dem festen Metaxylenol begleitet; da aber wenigstens das erstere beim Umkrystallisiren aus ätherischer Lösung gröfstentheils in der Mutterlauge bleibt, so war das von Wurtz auf diese Weise dargestellte feste Xylenol jedenfalls nahezu reines Paraxylenol.

nur sehr schwachem, an die reinen Benzolkohlenwasserstoffe erinnerndem Geruch, die bei 194° (772 mm Bar.) siedet. — Die Salze der oben beschriebenen Xylenolsulfosäuren geben mit Eisenchlorid eine intensiv violettblaue Färbung. — Beim anhaltenden Schmelzen der Xylenole mit Aetzkali entstehen *Oxytoluylsäuren* und *Oxyphtalsäuren*, die in dem Capitel Säuren in diesem Bericht beschrieben sind.

W. H. Perkin (1) stellte einige neue Derivate des *Anisols* dar. Beim Zerlegen des Reactionsproductes von *Methyl-o-oxyphenylacrylsäure* (2) mit einer kalten wässerigen Lösung von kohlens. Natrium entsteht *o-Vinylanisol* $C_6H_4<{O.CH_3 \atop CH=CH_2}$, das sich beim Erwärmen rasch polymerisirt, so daſs sein Siedepunkt nur ungefähr zwischen 195 und 200° liegend bestimmt werden kann. Beim einstündigen Erhitzen auf 150° geht es in ein durchsichtiges glasartiges Polymerisationsproduct über, das leicht in Benzol, nicht löslich in Alkohol ist und bei der Destillation wieder in Orthovinylanisol übergeht. — In analoger Weise wurden aus der *Methyl-o-oxyphenylcrotonsäure* (2) das *o-Allylanisol* $C_6H_4(O.CH_3)C_3H_5$ und aus der *Methyl-o-oxyphenylangelicasäure* das *o-Butenylanisol* $C_6H_4(O.CH_3)C_4H_7$ dargestellt. Die Siedepunkte und specifischen Gewichte der neuen Verbindungen und der entsprechenden Körper der Parareihe sind in folgender Tabelle zusammengestellt :

	Siedepunkt	Specifisches Gewicht		
		bei 15°	bei 30°	bei 45°
Paravinylanisol	204 bis 205°	1,0029	0,9956	—
Orthovinylanisol	ungewiſs	1,0095	1,0000	—
Parallylanisol	232°	—	0,9852	0,9761
Orthoallylanisol	222 bis 223°	0,9972	0,9884	0,9793
Parabutenylanisol	242 bis 243°	—	0,9738	—
Orthobutenylanisol	232 bis 234°	0,9817	0,9740	—

Die Paraverbindungen krystallisiren leicht, die Orthoverbindungen können selbst in Kältemischungen nicht fest erhalten werden.

(1) Chem. Soc. J. 1878, 1, 211; Chem. News 37, 109. — (2) JB. f. 1877, 793.

A. Reuter (1) erhielt durch Schmelzen von Pseudocumolschwefelsäure ein bei 69° schmelzendes und bei 240° siedendes *Pseudocumenol* $C_9H_{11}OH$, das fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether ist. Mit den Wasserdämpfen läfst es sich sehr leicht verflüchtigen und erstarrt gröfstentheils schon im Kühlrohr zu einer weifsen, krystallinischen, phenolartig riechenden Masse. Für sich destillirt liefert es eine lockere, aus feinen biegsamen Nadeln bestehende Krystallmasse. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — *Monobrompseudocumenol* $C_9H_{10}BrOH$ entsteht durch vorsichtiges Bromiren des Pseudocumenols in essigs. Lösung; es krystallisirt aus verdünntem Weingeist in langen farblosen Nadeln, die bei 32° schmelzen und bei etwa 250° unter theilweiser Zersetzung sieden. — *Dibrompseudocumenol* $C_9H_9Br_2OH$, durch Einwirkung von überschüssigem Brom in der Kälte erhalten, krystallisirt aus heifsem Alkohol in grofsen farblosen harten, bei 149 bis 150° schmelzenden Nadeln. — Mit Schwefelsäure liefert das Pseudocumenol nur *eine Pseudocumenolsulfosäure* $C_9H_{10}OH . SO_3H$, welche sich nach einiger Zeit aus der Lösung des Pseudocumenols in concentrirter Schwefelsäure in kleinen glänzenden Krystallen von der Form des Kupfersulfats ausscheidet. Beim vorsichtigen Versetzen mit Wasser, am besten in Form von Eisstückchen, entsteht ein Krystallbrei von krystallisirter wasserhaltiger Säure. Die schwefelsäurefreie Sulfosäure ist sehr unbeständig und zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur an feuchter Luft in Schwefelsäure und Pseudocumenol. Ihre Salze zersetzen sich gegen 100°. — Das *Kaliumsalz* und das *Zinksalz* krystallisiren in gröfseren länglichen Blättern, das *Kupfersalz* in undeutlich krystallinischen Warzen, das relativ schwer lösliche *Baryumsalz* bildet glänzende, zu warzenförmigen Gruppen vereinigte Blätter. — Beim anhaltenden Schmelzen von Pseudocumenol mit Aetzkali entsteht eine *Oxyxylylsäure*, welche der ätherischen Lösung, die beim Behandeln der

(1) Ber. 1878, 29.

angesäuerten Schmelze mit Aether entsteht, durch Sodalösung entzogen und durch Destillation mit den Wasserdämpfen gereinigt werden kann. Sie ist in siedendem Wasser nur wenig, in kaltem fast gar nicht löslich und krystallisirt aus der heifsen wässerigen Lösung in federförmig gruppirten Nadeln, oder bei langsamer Ausscheidung in compacten, anscheinend rhombischen kleinen Prismen. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Sie schmilzt bei 195°, sublimirt aber schon gegen 160 bis 170° leicht in zu federförmigen Gruppen aneinandergereihten mikroskopischen Prismen. Mit Eisenchlorid liefert sie eine intensiv violette Färbung. Das *Baryumsalz* bildet wasserhaltige kleine compacte Krystalle, das *Calciumsalz* trocknet im Vacuum zu einer amorphen Masse ein. Da nun bei der Destillation dieses Calciumsalzes mit überschüssigem Kalk das flüssige *1. 3. 4. m-Xylenol* (vgl. Xylenole in diesem Berichte S. 579) und beim Schmelzen von pseudocumolschwefels. Kalium mit Natriumformiat dieselbe *Cumylsäure (Durylsäure)* (1) entsteht, welche durch Oxydation von *Durol* (2) gebildet wird, so ergeben sich für die in Rede stehenden Verbindungen folgende Constitutionsformeln :

CH_3, CH_3, CH_3 — Pseudocumol;

CH_3, CH_3, OH — Flüssiges Metaxylenol;

CH_3, COOH, CH_3, OH — Oxyxylylsäure;

CH_3, CH_3, CH_3, OH — Pseudocumenol;

CH_3, CH_3, CH_3, SO_3H — Pseudocumolsulfosäure;

CH_3, CH_3, CH_3, COOH — Cumylsäure (Durylsäure);

CH_3, CH_3, CH_3, CH_3 — Durol.

P. Spica (3) erhielt aus *Normalpropylbenzol* zwei isomere, durch die Baryumsalze getrennte Monosulfosäuren, welche beim

(1) JB. f. 1870, 537; f. 1874, 394. — (2) JB. f. 1870, 700. — (3) Gazz. chim. ital. 1878, 8, 406; vgl. Paternò und Spica, JB. f. 1877, 374.

Schmelzen mit Aetzkali zwei isomere *Propylphenole* lieferten. Das in gröfserer Menge entstehende *p-Propylphenol* (α) $C_6H_4\langle{}^{C_3H_7}_{OH}$, bildet eine farblose, bei 230,6 bis 232,6° (corr.) siedende Flüssigkeit, welche bei 0° das spec. Gewicht 1,0091 und bei 99,8°, das spec. Gewicht 0,9324 besitzt. Das *Acetylderivat* derselben bildet eine ungefärbte Flüssigkeit von 1,02904 bei 0° und 0,94229 spec. Gewicht bei 100° und siedet zwischen 242,7 und 244° (corr.). Der *Methyläther* $C_6H_4(C_3H_7)O \cdot CH_3$ ist eine farblose, angenehm nach Anis riechende, lichtbrechende, zwischen 214° und 215,5° siedende Flüssigkeit, deren spec. Gewicht bei 0° = 0,96364 und bei 99,6° = 0,91251 ist. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure geht es in Anissäure über. — Bei der Behandlung mit Kohlensäure bei 140° liefert das Parapropylphenol das Natriumsalz einer *p-Propylphenolcarbonsäure*, welcher nach Spica die Constitution $C_6H_3(C_3H_7)_{[1]}(COOH)_{[3]}OH_{[4]}$ zukommt. Dieselbe schmilzt bei 98° und wird in wässeriger Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt. Das *Baryumsalz* krystallisirt mit 3 Mol. H_2O, das *Bleisalz* mit 2 Mol. H_2O. Das *Silbersalz* besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{11}O_3Ag$. Das *o-(β)Propylphenol* ist eine farblose, bei 224,6° bis 226,6° (corr.) übergehende Flüssigkeit, deren wässerige Lösung von Eisenchlorid violett gefärbt wird. Ihr spec. Gewicht bei 0° ist = 1,0150, bei 99,8° = 0,93702. — Der *Methyläther* siedet zwischen 207 und 209° (corr.); das spec. Gewicht desselben beträgt bei 0° 0,96944, bei 99,88° 0,916772. — Das Phenol liefert eine bei 93 bis 94° schmelzende *Carbonsäure (o-Propylphenolcarbonsäure)*, deren *Baryumsalz* und *Bleisalz* je mit 2½ Mol. Krystallwasser anschiefst. Das *Silbersalz* $C_{10}H_{11}O_3Ag$ ist ein weifser Niederschlag. Der Säure giebt Spica die Constitutionsformel $C_6H_3C_3H_{7[1]}(OH)_{[2]}COOH_{[3]}$.

A. W. Hofmann (1) hat das *bei 285° siedende Oel aus Buchenholztheer* (2) von der Formel $C_{11}H_{16}O_3$ als den *Dimethyl-*

(1) Ber. 1878, 329. — (2) JB. f. 1875, 498.

äther einer *Propylpyrogallussäure* $C_6H_2(C_3H_7)(OCH_3)_2OH$ erkannt. Mit Essigsäureanhydrid liefert es eine bei 87° schmelzende, in Wasser unlösliche, aus Alkohol in schönen weißen Prismen krystallisirende *Acetylverbindung*, $C_{11}H_{15}(C_2H_3O)O_3$, welche beim Behandeln mit Brom in ein bei 101,5 bis 102,5° schmelzendes *Dibromderivat* $C_{11}H_{13}Br_2(C_2H_3O)O_3$ übergeht. Mit Benzoylchlorid entsteht eine bei 91° schmelzende *Benzoylverbindung*. — Wird das Oel oder seine Acetylverbindung mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130° erhitzt, so entsteht Chlormethyl und eine bei 79 bis 80° schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, in Prismen krystallisirende *Propylpyrogallussäure* $C_6H_2(C_3H_7)(OH)_3$, deren alkalische Lösung schnell gebräunt wird. — Das schon früher erwähnte, durch Oxydation des Oeles erhaltene, in gelben Nadeln krystallisirende *Chinon* $C_8H_8O_4$ liefert ein bei 160° schmelzendes *Hydrochinon* $C_8H_{10}O_4$. Beide Körper (wahrscheinlich $C_6H_2(OCH_3)_2\langle{O \atop O}$ und $C_6H_2(OCH_3)_2(OH)_2$) vereinigen sich zu einer in schönen rothen Nadeln krystallisirenden Verbindung. — Das Hydrochinon liefert mit Benzoylchlorid eine in Wasser unlösliche, in Alkohol sehr schwer lösliche, bei 245° schmelzende Benzoylverbindung $C_6H_2(O.CH_3)_2(O.C_7H_5O)_2$, welche sich aus einer Mischung von Alkohol und Nitrobenzol umkrystallisiren läfst. Aus ihm wurden auch zwei krystallinische, bei 132 bis 133° und bei 128° schmelzende Acetylverbindungen dargestellt, von denen die erstere mit Eisessig entsteht und in concentrirter Schwefelsäure mit laubgrüner Farbe löslich ist, die zweite mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid gebildet wird. Beide sind leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich und krystallisiren aus letzterem in feinen Nadeln. — Das oben erwähnte gelbe Chinon hat Hofmann auch durch Oxydation der Acetylverbindung des Dimethyläthers der Pyrogallussäure $C_6H_3(OCH_3)_2O.C_2H_3O$ mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten können.

Fr. Landolph (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Anethol* fortgesetzt. Bei der Einwirkung von *Fluorbor* (3) auf dasselbe entsteht bei gewöhnlicher Temperatur ein harziges Polymerisationsproduct, beim Siedepunkt des Anethols wird *Anisol* und ein bei 225 bis 228° siedender, bei —35° nicht erstarrender, nach Campher riechender Körper von der Zusammensetzung $C_{11}H_{18}O$ gebildet. Daneben entsteht ein bei etwa 130° siedender *Fluorbor-Fluorwasserstoff* $BoFl_3 . 3HFl$, eine wasserhelle Flüssigkeit, welche leicht schon an feuchter Luft in Borsäure und Fluorwasserstoff zerfällt und bei ihrem Siedepunkte Glas angreift.

E. Paternò und F. Canzoneri (4) haben die Versuche von Paternò (5) über den Vergleich von *natürlichem Thymol* und *Thymol aus Campher (Carvacrol, Cymophenol)* fortgesetzt. Sie beschreiben von dem letzteren Nitroso-, Nitro- und Amidoderivate, welche mit den von R. Schiff (6) aus natürlichem Thymol dargestellten correspondiren. Um das *Nitrosothymol* aus Campher zu erhalten werden 20 g des Thymols mit 15 g Kalihydrat in Lösung gebracht, dann mit 30 g Kaliumnitrit in 10 l Wasser und endlich mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Der ausfallende gelbbraune Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus Benzol, Lösen in Alkohol, Ausfällen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Das so erhaltene Nitrosocampherthymol krystallisirt aus Benzol in citronengelben, bei 153° schmelzenden Prismen, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform sind. — Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht es in ein *Amidothymol* über, das in feinen, silberglänzenden, bei 134° schmelzenden Nadeln krystallisirt. — In alkalischer Lösung liefert das Nitrosothymol bei der Oxydation mit Ferricyankalium ein *Nitrothymol*, welches in blaſsgelben, bei 77 bis 78° schmelzenden Nadeln anschieſst, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

(1) Compt. rend. 86, 601. — (2) JB. f. 1875, 435; f. 1876, 456. — (3) JB. f. 1877, 324. — (4) Gazz. chim. ital. 8, 501. — (5) JB. f. 1875, 435. — (6) JB. f. 1875, 434.

In einer kurzen Mittheilung giebt L. Barth (1) an, daſs aus *Thymol* durch schmelzendes Kali neben Oxybenzoësäure und Oxyterephtalsäure noch zwei andere Säuren gebildet werden, eine von der Formel $C_{10}H_{12}O_3$ *(Thymoloxycuminsäure)* (2) und eine andere von der Formel $C_{10}H_{10}O_5$ *(Thymolsäure)*.

L. Barth und J. Schreder (3) haben die Untersuchungen von L. Barth (4) über die Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phenol fortgesetzt und ausführlich mitgetheilt. Sie erhielten bei dieser Reaction neben den schon früher angegebenen Substanzen und einem hochsiedenden Product, aus dem sich durch Destillation mit Zinkstaub *Diphenyl* und *Diphenylbenzol* (5) gewinnen lieſs, ein bei 150 mm zwischen 310 und 330° übergehendes Destillat, das sich zum gröſsten Theil als ein Gemenge von zwei *Diphenolen* (6) erwies. Zur Reinigung und Isolirung derselben wurde das Destillat in Wasser gelöst, zur Abscheidung von färbenden Beimengungen mit Bleizucker versetzt und das Filtrat mit Bleiessig ausgefällt. Der Bleiniederschlag lieferte nach dem Auswaschen mit Wasser, Zerlegen mit Schwefelwasserstoff und Extrahiren mit Aether sowie Verdunsten des letzteren ein bald erstarrendes Oel, aus dem durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und Abschlämmen ein Theil der Isomeren erhalten und jedes für sich isolirt werden konnte, während die Hauptmasse ein Gemisch der beiden Körper blieb, das der weiteren Trennung spottete. — Aus dem Filtrat von den Krystallen kann durch Extraction mit Aether oder Versetzen mit Bleiessig u. s. w. noch etwas Diphenol gewonnen werden. — Beim Umkrystallisiren des Gemenges der beiden Isomeren aus Wasser scheidet sich das der Hauptsache nach gebildete *α-Diphenol*, trotzdem es in Wasser leichter löslich ist als die *β*-Verbindung, zuerst

(1) Ber. 1878, 567. — (2) Vgl. Csumpelik, Oxycuminsäure, JB. f. 1870, 699. — (3) Ber. 1878, 1332. — (4) JB. f. 1870, 589. — (5) Riese, JB. f. 1870, 559; f. 1872, 360; G. Schultz, JB. f. 1873, 382; f. 1874, 437; Abeljanz, JB. f. 1876, 371. — (6) Grieſs, JB. f. 1866, 461; Engelhardt und Latschinoff, JB. f. 1871, 457; Lincke, JB. f. 1873, 486; Döbner, JB. f. 1876, 676.

in langen feinen glatten Nadeln ab. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Xylol und schmilzt bei 123°, unter Wasser schon unter 100°. Seine wässerige Lösung liefert mit Eisenchlorid eine rein kornblumenblaue Färbung, welche wochenlang ohne Veränderung oder Trübung bestehen bleibt; auf Zusatz von kohlens. Natrium tritt Entfärbung ein, beim Erhitzen scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag ab, der nicht aus Eisenoxyd besteht. Bei der Destillation über Zinkstaub entsteht eine reichliche Ausbeute an Diphenyl (über 70 Proc.). — Mehrstündiges Erhitzen mit Kalihydrat, Jodmethyl und Methylalkohol in Röhren auf 130° führt es in das früher erwähnte flüssige *Dianisol* über. — Beim Erwärmen mit einer abgewogenen Menge Schwefelsäure, bis Dämpfe von Schwefelsäure auftreten, entsteht eine in Wasser überaus leicht lösliche *Disulfosäure* $C_{12}H_6(OH)_2 . (SO_3H)_2$. Letztere kann als eine lichtgrau gefärbte Krystallmasse erhalten werden, wenn man den geringen Ueberschufs der angewendeten Schwefelsäure annähernd mit den berechneten Mengen von Bleicarbonat absättigt, das Filtrat von Spuren gelösten Bleis durch Schwefelwasserstoff befreit, nach dem Filtriren vom Schwefelblei zur Syrupconsistenz concentrirt und unter dem Exsiccator erstarren läfst. Bei 110° zersetzt sich die Säure unter Braunfärbung in eine firnifsartige, äufserst hygroskopische Masse. Dieselbe Zersetzung findet auch schon bei längerem Trocknen an der Luft bei 100° statt. — Das durch genaues Sättigen der Sulfosäure mit kohlens. Natrium erhaltene *Natriumsalz* $C_{12}H_8Na_2S_2O_8 + 2 H_2O$ scheidet sich in Form feiner sternförmig gruppirter Nadeln aus. Das in Nadeln krystallisirende *Kaliumsalz* enthält 1 Mol. H_2O. Das *Baryumsalz* und das *Bleisalz* sind in Wasser fast unlöslich. — Beim Schmelzen des Kaliumsalzes der Sulfosäure mit überschüssigem Aetzkali, Ansäuern der Schmelze, Extraction mit Aether, Verdunsten des letzteren, Lösen in Wasser und Krystallisation im Vacuum wurde ein leicht zersetzlicher, bei 84° schmelzender, in kleinen Nadeln krystallisirender Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_4$ erhalten. Barth und Schreder nennen ihn *Dibrenzcatechin* seiner Formel wegen und auch aus

dem Grunde, weil seine wässerige Lösung mit Eisenchlorid eine hellgrüne Farbenreaction giebt, die auf Zusatz von sehr wenig verdünnter Sodalösung dunkelblau, bei weiterem Zusatz violett und endlich roth wird. Brenzcatechin verhält sich ebenso, nur ist die erste Grünfärbung heller. — Das *β-Diphenol* stellt in reinem Zustande kleine flimmernde Blättchen dar, die ziemlich schwer in Wasser löslich sind, ohne darin (beim Kochen) zu schmelzen wie das α-Diphenol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Farbenreaction. Nach einiger Zeit trübt sich die klare Flüssigkeit und es scheiden sich unter Entfärbung grüne Flocken aus. Gegen andere Lösungsmittel verhält es sich wie α-Diphenol. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert es ebenfalls reichlich Diphenyl. Es schmilzt bei 190° und liefert ein in mikroskopischen Octaëdern krystallisirendes *Dianisol.*

M. Goldstein (1) hat Seine (2) Untersuchungen über das *Dinitrodiphenol,* welches durch Oxydation (3) des Orthonitrophenols entsteht, fortgesetzt. Die Metallverbindungen desselben sind sämmtlich amorph; die Kalium- und Natriumverbindungen sind äufserst leicht in Wasser und Alkohol löslich und scheiden sich aus den Lösungen in Form einer schwarzrothen, amorphen Masse aus. — Den Schmelzpunkt der *Dibenzoylverbindung* (2) giebt Goldstein jetzt bei 191°, den Erstarrungspunkt bei 181° an.

H. Kämmerer und E. Benzinger (4) beobachteten, dafs *Phenole in alkalischer Lösung durch Jod* in rothe bis braungefärbte jodhaltige Verbindungen übergeführt werden. Von diesen haben Sie besonders die aus Phenol entstehende näher untersucht. Zur Darstellung derselben werden 300 g Soda in 1 l Wasser gelöst, die Lösung zum Kochen erhitzt, mit 10 g Phenol und dann mit 70 bis 75 g Jod (in einer aus 45 g Jodkalium bereiteten Lösung aufgelöst) versetzt. Zur Entfernung des überschüssigen Jods werden noch etwa 30 g Soda zugegeben,

(1) Ber. 1878, 1848 (Corresp.). — (2) JB. f. 1874, 466; f. 1876, 458. — (3) Aus Versehen wurde in einem früheren Referat angenommen, dafs Goldstein von dem *Diphenol* aus Diphenyldisulfosäure ausgegangen war. *G. S.* — (4) Ber. 1878, 557.

dann wird die heifse Lösung filtrirt, der rothe Niederschlag mit Wasser, später mit Alkohol ausgewaschen und wiederholt aus Schwefelkohlenstoff, in dem er sich leicht mit intensivrother Farbe löst, umkrystallisirt. In Aether, Benzol und Chloroform ist er unlöslich. Kämmerer und Benzinger fanden, dafs er die Zusammensetzung $C_{12}H_4J_4O_2$ hat und halten ihn für *Tetrajod-diphenylendioxyd* $\begin{array}{c} C_6H_2J_2O \\ | \quad | \\ C_6H_2J_2O \end{array}$ und für identisch mit dem von Lautemann (1) aus Trijodsalicylsäure durch Kochen mit kohlens. Natrium dargestellten Zersetzungsproducte $C_6H_2J_2O$. — Mit Natriumamalgam geht es in eine farblose, in Alkalien lösliche Verbindung $C_6H_3JOH-C_6H_3JOH$ *(Dijoddiphenylhydrochinon)*, mit schwefliger Säure in *Tetrajoddiphenylhydrochinon* $C_{12}H_6J_4O_2$ über.

C. Beck (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *Dioxydiphenylmethan* ausführlicher veröffentlicht. Im Widerspruch mit den früheren Angaben ist angeführt, dafs der *Methyläther* $C_{13}H_{10}(OCH_3)_2$ den Schmelzpunkt 48 bis 49° besitzt, sowie den Siedepunkt 330 bis 340° und der *Aethyläther* $C_{13}H_{10}(OC_2H_5)_2$ den Schmelzpunkt 38 bis 39° hat. Der *Essigäther* $C_{13}H_{10}(OC_2H_3O)_2$ schmilzt nach neuerer Mittheilung bei 69 bis 70°.

Paternò und Mazzara (4) haben das *Benzylkresol* $C_6H_3(CH_3)(C_7H_7)OH$ erhalten, indem Sie Benzylchlorür in Gegenwart von Zink auf Kresol einwirken liefsen, als eine ölige, bei 260 bis 265° bei 40 mm Barometerstand siedende Flüssigkeit. Das *Acetylderivat* derselben siedet unter gleichem Druck bei 245 bis 246°. Mit Natrium und Kohlensäure geht sie in eine Säure über, die aus Wasser in über 100° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

R. Fabinyi (5) erhielt bei der Einwirkung von *Zinntetrachlorid* auf ein kalt gehaltenes Gemenge von *Phenol* und *Paraldehyd* einen Körper von der Constitution $CH_3 . CH=(C_6H_4 . OH)_2$,

(1) JB. f. 1861, 396. — (2) Ann. Chem. 194, 318. — (3) JB. f. 1877, 568. — (4) Ber. 1878, 1384 (Corresp.). — (5) Ber. 1878, 283.

den Er als *Diphenoläthan* bezeichnete. Zur Reindarstellung desselben wird das halbfeste, braunrothe harzige Reactionsproduct zunächst mit Wasser wiederholt ausgewaschen und dann durch wiederholtes Schmelzen unter Wasser von den letzten Antheilen des Zinnsalzes befreit. Hierauf wird das überschüssige Phenol und etwa gebildeter Crotonaldehyd durch Einleiten von Wasserdampf abgetrieben, der Rückstand in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, nach dem Entfernen des Aethers bei einem Druck von 0 bis 10 mm destillirt und das bei 225 bis 230° Uebergegangene durch Auskochen mit Ligroïn von Phenol und den übrigen Verunreinigungen befreit. In kochendem Benzol gelöst und bis zur starken Trübung mit Ligroïn versetzt ergiebt der Rückstand in einigen Stunden eine prachtvolle Krystallisation von *Diphenoläthan* mit $^1/_2$ Mol. Benzol in weifsen, concentrisch gruppirten, starken Nadeln. Beim Umkrystallisiren aus Wasser krystallisirt der Körper benzolfrei in weichen weifsen, stark glänzenden Blättchen, die bei 122° (uncorrigirt) zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, die sich von 180° an stark röthet und bei 230° gänzlich verkohlt. Von Natronlauge und Ammoniak wird er ohne Veränderung zu erleiden gelöst und durch Säuren wieder ausgefällt. Mit Kali geschmolzen scheint die Substanz bei 180° nicht erheblich verändert zu werden, bei höherer Temperatur tritt Verkohlung ein. In der wässerigen Lösung des Diphenoläthans erzeugt basisches Bleiacetat einen weifsen, voluminösen Niederschlag, welcher sich in Essigsäure leicht löst. Eisenchlorid ruft einen gelbbraunen Niederschlag hervor, salpetrige Säure eine dunkelgrüne Färbung. Beim Erwärmen mit verdünnter ammoniakalischer Silberlösung erfolgt Zersetzung unter Abscheidung eines Silberspiegels und Auftreten von Aldehydgeruch. Brom führt die Verbindung in essigs. Lösung in ein in drusigen Krystallen anschiefsendes Bromderivat über. — *Dibenzoyldiphenoläthan*, $C_{28}H_{24}O_4$, aus Diphenoläthan und Benzoylchlorid erhalten, krystallisirt aus Alkohol in feinen, glänzenden, gelblichweifsen langen Nadeln, aus Aceton, in dem es leichter als in anderen Lösungsmitteln löslich ist, in mefsbaren zugespitzten Prismen. Es ist schwer in Benzol,

in Aether nur in der Wärme löslich und schmilzt bei 152°; Färbung der Substanz tritt erst bei 270° ein. Der geschmolzene Körper erstarrt erst wieder bei 90°.

Nach H. Ewald (1) entsteht *Hydrocörulignonkalium* $C_{16}H_{16}K_2O_6 + 4H_2O$ beim Kochen von Hydrocörulignon (2) mit starker wässeriger Kalilauge und scheidet sich beim Erkalten in goldgelben langgestreckten Blättchen aus. — Beim Erhitzen mit seinem $1^1/_2$fachen Gewicht entwässerten methylschwefels. Kalis und etwas absolutem Methylalkohol während 6 Stunden auf 140° geht es in *Hexamethoxyldiphenyl* $C_{12}H_4(OCH_3)_6$ über, das in farblosen seideglänzenden, bei 126° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind. — *Dibromhexamethoxyldiphenyl* $C_{12}H_2Br_2(OCH_3)_6$ fällt bei Zusatz von Bromwasser zu der essigs. Lösung der vorigen Verbindung und krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in weifsen, bei 138 bis 140° schmelzenden Nadeln, die von concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe gelöst werden. Mit Chlorwasser entsteht in derselben Weise das aus Alkohol in farblosen, sich leicht schwach-röthenden Nadeln krystallisirende *Dichlorhexamethoxyldiphenyl* $C_{12}H_2Cl_2(OCH_3)_6$.

A. Steiner (3) hat das von Jäger (4) durch Reduction des Dithymoltrichloräthans erhaltene *Dithymoläthan* (5) direct aus Thymol (50 Thl.), Paraldehyd (10 Thl.), Zinnchlorid und Chloroform darstellen können. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbt sich bald dunkelroth, wird nach und nach undurchsichtig und bildet schliefslich eine zähe, gelbe Masse. Das Zusetzen von Zinnchlorid wird so lange fortgesetzt, als noch eine geringe Erwärmung stattfindet und bis die Masse weifse Dämpfe auszustofsen beginnt. Man läfst die zähe Masse einige Stunden stehen, bringt Wasser hinzu und destillirt das Chloroform ab. Aus dem Rückstand wird das überschüssige Thymol durch Behand-

(1) Ber. 1878, 1623. — (2) JB. f. 1873, 504; f. 1876, 464; vgl. auch Cedriret unter Pyrogallussäure in diesem Bericht S. 567. — (3) Ber. 1878, 287. — (4) JB. f. 1874, 493; f. 1877, 602. — (5) Vgl. *Diphenoläthan* in diesem Bericht S. 592.

lung mit Wasserdampf entfernt, die erhaltene feste Masse getrocknet und aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich die gröfste Menge des Dithymoläthans als kleine weifse Nadeln ab, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden. Aus diesem krystallisirt es in kleinen weifsen Nadeln, aus Alkohol in grofsen Platten, die bald an der Luft verwittern. Es ist leicht in kaltem Alkohol, Methylalkohol, Aether und Chloroform löslich, schwer in kaltem Benzol, beinahe unlöslich in kochendem Petroleumäther. Bei 185° schmilzt es und läfst sich bei höherer Temperatur unzersetzt destilliren. Von Alkalien wird es in der Kälte wenig, beim Erwärmen leicht ohne Zersetzung gelöst. — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160 bis 170° entsteht das *Diacetyldithymoläthan* $C_{26}H_{34}O_4$, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Aether, Chloroform, Benzol und heifsem Petroleumäther ist und aus Alkohol in kleinen, farblosen, bei 100° schmelzenden Nadeln krystallisirt, welche bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig sind. — Das durch Erhitzen von Dithymoläthan mit Benzoylchlorid bei 150° dargestellte *Dibenzoyldithymoläthan* $C_{36}H_{38}O_4$ ist leicht löslich in Chloroform, heifsem Alkohol, Aether, Aceton, schwer dagegen in denselben Lösungsmitteln in der Kälte. Aus Alkohol krystallisirt es in farblosen, bei 190° schmelzenden Nadeln. Es läfst sich unzersetzt destilliren. — *Diäthyldithymoläthan* $C_{26}H_{38}O_2$, durch Erhitzen von Dithymoläthan in Alkohol mit Jodäthyl und Aetzkali am Rückflufskühler auf dem Wasserbade erhalten, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, büschelförmig gruppirten Nadeln, die bei 72° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Petroleumäther und Methylalkohol. — Bei der Oxydation von Dithymoläthan oder dessen Acetylderivat mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entsteht *Thymochinon*.

E. und O. Fischer (1) führten den Nachweis, dafs dem *Aurin* die Formel $C_{19}H_{14}O_3$ zukomme und dafs es ein Derivat

(1) Ber. 1878, 473.

des Triphenylmethans sei, indem es Ihnen gelang, das aus Aurin nach der Angabe von Dale und Schorlemmer (1) dargestellte Leukanilin in jenen Kohlenwasserstoff überzuführen. — Hierauf geben auch Dale und Schorlemmer (2) an, daſs Ihre neuen Untersuchungen ebenfalls zu der Formel $C_{19}H_{14}O_3$ führen.

H. Caro und C. Gräbe (3) stellten vergleichende Untersuchungen über *Rosolsäure* (4) $C_{20}H_{16}O_3$ aus dem Hauptbestandtheil des technischen Fuchsins und *Aurin* $C_{19}H_{14}O_3$ aus Phenol und Pararosanilin an und schlagen für das Aurin auch den Namen *Pararosolsäure* vor. Das *Aurin* wird durch Salzsäure aus heiſser alkalischer Lösung in sehr charakteristischen haarfeinen Nadeln gefällt, welche sich in der verdünnten siedenden Flüssigkeit, ohne zu schmelzen, lösen und sich beim Erkalten als ein Haufwerk verfilzter Nadeln von einem der Chromsäure ähnlichen Schimmer und röthlichgelber Farbe ausscheiden. Die Rosolsäure bildet unter gleichen Umständen stets metallischgrüne zusammengeschmolzene Harztröpfchen, die erst langsam erstarren und nie in Nadeln übergehen. Während die *Triacetylleukorosolsäure* bei 148 bis 149° schmilzt, zeigt das *Triacetylaurin* aus Phenol wie aus Pararosanilin den Schmelzpunkt 138 bis 139° und krystallisirt in langen farblosen Säulen, die unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heiſsem Alkohol und Aether löslich sind. — Das *Triacetylhydrocyanaurin* löst sich nicht in Wasser, sehr schwer in kaltem, ziemlich schwer in heiſsem Alkohol und krystallisirt in farblosen Säulen, die bei 193 bis 194° schmelzen. Der Schmelzpunkt der *Triacetylhydrocyanrosolsäure* liegt bei 143°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 220 bis 250° geht das Aurin in *Dioxybenzophenon* (5) und *Phenol* über: $C_{19}H_{14}O_3 + H_2O = CO(C_6H_4.OH)_2 + C_6H_5.OH$. Sie nehmen für das Aurin die Constitutionsformel $\begin{matrix}C_6H_4\\ \diagdown O\end{matrix}\!\!>C(C_6H_4OH)_2$ und für Rosolsäure

(1) JB. f. 1877, 601. — (2) Ber. 1878, 708, 1556; vgl. auch P. Gukassianz, Ber. 1878, 1179 und Chem. News 37, 218. — (3) Ber. 1878, 1116. — (4) JB. f. 1877, 597. — (5) Ber. 1878, 1348; vgl. auch Ketone S. 680.

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ \diagdown O \end{matrix} \rangle C{=}(C_6H_4OH \,.\, C_6H_3(OH)CH_3) \left(\text{oder } \begin{matrix} C_6H_3(CH_3) \\ \diagdown O \end{matrix} \diagdown C{=}(C_6H_4OH)_2 \right)$$

an, deren Richtigkeit durch die Untersuchungen von E. und O. Fischer (1) über Rosanilin bestätigt wird.

K. Zulkowsky (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *Corallin* (4) fortgesetzt und ausführlich mitgetheilt. Für die Darstellung des Corallins giebt Er jetzt folgende Methode an. 1 Thl. Phenol wird nach und nach mit $^2/_3$ Thl. Schwefelsäure versetzt und durch 10 stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade in Phenolsulfosäure möglichst übergeführt. Zu der Mischung werden 0,7 Thl. entwässerter (5) Oxalsäure auf einmal zugegeben und das Gemenge so lange auf 125 bis 130° erhitzt, bis die Gasentwicklung (6) nur schwach geworden ist, und bis der Kolbeninhalt beim Abkühlen aus einer dicklichen dunkelgefärbten Masse besteht. Das Reactionsproduct wird noch warm in Wasser gegossen, ausgewaschen und mit Dampf in Wasser ausgekocht, um die Phenolsulfosäure, Schwefelsäure und das Phenol zu entfernen. Die Ausbeute an Corallin beträgt nach dieser Methode 70 Proc., während Fresenius (6) 16 bis 17 Proc. als gröfste Ausbeute erhielt. — (Wenn man das Phenol ganz, zu $^2/_3$, oder zu $^1/_3$ durch *Kresol* ersetzt, so erhält man ein Corallin, welches ein schwarzes pechartiges Aussehen und keinen Metallglanz besitzt.) — Das Corallin besteht aus einem Gemenge von krystallisirbaren Substanzen (20 Proc.), die nach Zulkowsky der nascirenden Kohlensäure ihre Entstehung verdanken und aus amorphen, durch nascirendes Kohlenoxyd erzeugten Körpern (80 Proc.). Zu den ersteren gehört eine *Rosolsäure mit Metallglanz* $C_{20}H_{16}O_3 + H_2O$ [Rosolsäure von Caro und Gräbe (7)?] und eine *granatrothe Rosolsäure* $C_{19}H_{14}O_3$ (Aurin, Pararosolsäure), zu den

(1) Ber. 1878, 1079. — (2) Ann. Chem. 194, 109; Ber. 1878, 891 und 1426. — (3) JB. f. 1877, 600. — (4) JB. f. 1872, 402. — (5) JB. f. 1878, 419. — (6) Nach Gukassians gleiche Theile CO_2 und CO; daneben entsteht aber nach Zulkowsky (Ber. 1878, 1481) noch Ameisensäure; vgl. auch Dale und Schorlemmer, Ber. 1878, 1556. — (7) Vgl. das bezügliche Referat S. 595.

letzteren die schon früher (1) erwähnte *Pseudorosolsäure* (harzartig) und das *Corallinphtaleïn*. Um diese Körper von einander zu trennen wird das rohe Corallin gepulvert, in Wasser vertheilt und durch Zusatz von Natronlauge und Erwärmen in Lösung gebracht. Beim Einleiten von schwefliger Säure, bis die Flüssigkeit danach riecht, tritt Entfärbung der Lösung und Abscheidung der amorphen Corallinbestandtheile ein, während die krystallinischen in Lösung bleiben. Durch Zusatz von Wasser und mehrtägiges Stehen werden aus dieser Lösung die letzten Antheile von Harz entfernt, dann das Filtrat auf 70 bis 80° erhitzt, mit Salzsäure die Rosolsäuren in Freiheit gesetzt und nach dem Auswaschen und Trocknen aus 60 procentigem Weingeist durch fractionirte Krystallisation getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Zunächst krystallisirt die Rosolsäure mit Metallglanz und eine violette nadelförmige Verbindung, dann das Aurin, schliefslich Leukorosolsäuren. — Die *Rosolsäure mit Metallglanz* besteht aus büschelförmigen Krystallgruppen, oft fächerförmig angereiht, deren Krystallsystem unbestimmbar ist. Die Farbe ist im durchfallenden Lichte dunkelrosenroth, im polarisirten hyacinthroth, im reflectirten zeigen die Krystalle eine metallgrüne Farbe. Sie löst sich in Weingeist zu einer gelbrothen Flüssigkeit, die mit Alkalien oder Ammoniak versetzt eine reine Carminfarbe annimmt. Die entsprechende, in 50 volumprocentigem Alkohol, Zinkstaub und etwas Essigsäure erhaltene *Leukorosolsäure* $C_{20}H_{18}O_{3}$ bildet ziemlich grofse nadelförmige Krystalle von rhombischer Gestalt, welche meistens (nach Makowsky) die Form $4P . \infty \bar{P} \infty . \breve{P} \infty$ besitzen. Sie erscheinen im durchgelassenen Lichte lichthoniggelb, im polarisirten etwas dunkler ohne metallischen Schimmer. — Die *granatrothe Rosolsäure* (Aurin) besteht nach Makowsky aus einzelnen oder in Gruppen angeordneten tafelförmigen Krystallen, welche dem rhombischen Krystallsysteme angehören und folgende Combinationen zeigen: 1) $\infty \bar{P} \infty$, $m \breve{P} \infty$; 2) $\infty \bar{P} \infty$,

(1) JB. f. 1877, 600.

$m\breve{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$. Die Farbe ist im durchgelassenen Lichte dunkelrosenroth, im polarisirten hyacinthroth und bei gekreuzten Nicols etwas dunkler werdend. Im reflectirten Lichte zeigen diese Krystalle einen prachtvollen himmelblauen Flächenschimmer. Sie löst sich in Weingeist zu einer gelbroth gefärbten Flüssigkeit, die mit Alkalien oder Ammoniak eine reine Carminfarbe annimmt. Die entsprechende *Leukoverbindung* besitzt die Zusammensetzung $C_{19}H_{16}O_3$. — Die oben erwähnte *violette Substanz* tritt nach Makowsky in losen nadelförmigen Krystallen auf, deren Form tetragonalen Prismen entspricht. Die Farbe ist im durchgelassenen Lichte blauroth, ebenso im polarisirten, bei gekreuzten Nicols hingegen feuerroth. In Weingeist löst sie sich mit braungelber Farbe, die durch Alkalien und Ammoniak carminroth wird. Sie schmilzt theilweise gegen 150° zu einer lebhaft grünen, metallglänzenden spröden Masse. Ihr kommt wahrscheinlich die Formel $C_{19}H_{14}O_5 + H_2O$ zu. Das *Leukoproduct* ist identisch mit dem aus der granatrothen Rosolsäure. — Die amorphen, auf oben angegebene Weise von den krystallinischen getrennten Corallinbestandtheile bestehen aus farbloser *Pseudorosolsäure* und deren Oxydationsproduct *Corallinphtaleïn*. Die Pseudorosolsäure $C_{20}H_{16}O_4$, welche dem Corallin die harzartige Beschaffenheit ertheilt, stellt in frischem Zustande eine compacte, mehr oder weniger röthlich gefärbte Masse dar, welche sehr leicht schmilzt und hierbei eine röthere Farbe annimmt. Von Alkalien wird sie mit violettrother Farbe gelöst, aus diesen Lösungen wird durch Zinkstaub oder Natriumamalgam und nachheriges Versetzen mit Salzsäure ein reineres Product in weifsen Flocken erhalten. Mangans. Kalium oder Ferricyankalium liefern mit den alkalischen Lösungen das dem Phenolphtaleïn (1) isomere *Corallinphtaleïn* $C_{20}H_{14}O_4$. Für dieses nimmt Zulkowsky die Constitution

$$C_6H_4\begin{cases} \overset{[1]}{} C.(OH)-C_6H_4\text{-}OH \\ \underset{[4]}{} C.(OH)-C_6H_4\text{-}OH \end{cases}$$

(1) JB. f. 1876, 482.

an, weil es aus Phenolparasulfosäure entstanden:

$$C_6H_4(OH)SO_3H + 2\,CO + 2\,C_6H_5.OH = C_{20}H_{14}O_4 + H_2SO_4.$$

Das Corallinphtaleïn bildet ein stark abfärbendes amorphes, wie Colcothar aussehendes Pulver, das sich in Weingeist mit tiefbraungelber, in Alkalien mit violettrother Farbe löst. Es kann bis auf 140° erhitzt werden ohne zu schmelzen. In verdünnt alkoholischer Lösung besitzt es eine deutliche chamoisfarbige Fluorescenz. Es ist ein Farbstoff und färbt gebeizte Wolle oder Seide goldgelb, ähnlich wie der Orlean, ungebeizte nicht. — In Eisessig liefert es mit Brom ein hellziegelrothes *Tetrabromcorallinphtaleïn* $C_{20}H_{10}Br_4O_4$, mit Salpetersäure ein *Tetranitrocorallinphtaleïn* $C_{20}H_{10}O_4(NO_2)_4$, das Wolle ähnlich der Pikrinsäure färbt. Beim Erhitzen mit Ammoniak geht es in eine rothe, mit Anilin in eine blaue Verbindung über. Sein Hydroproduct geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in eine weifse amorphe, bei 100° unter theilweiser Zersetzung schmelzende *Diacetylverbindung* über, welche die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_3(C_2H_3O)_2$ hat.

A. W. Hofmann (1) hat das von Reichenbach (2) entdeckte, später von A. Grätzel (3) wieder aufgefundene und von Liebermann (4) näher untersuchte *Pitakall* (Salz des Eupittons) $C_{25}H_{26}O_9$ durch Behandlung von *Pyrogallussäuredimethyläther* mit *Sesquichlorkohlenstoff* (C_2Cl_6) und alkoholischem Kali erhalten und die daraus abgeschiedene *Eupittonsäure* als *sechsfach-methoxylirte Rosolsäure* = $C_{19}H_8(O.CH_3)_6O_3$ erkannt. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure liefert sie Chlormethyl und Pyrogallussäure (5). — Durch alkoholisches Ammoniak wird sie bei 160 bis 170° in eine Base übergeführt, die sich in concentrirten Säuren mit gelbrother, in verdünnten mit blauer Farbe löst, in diesen Lösungen Seide und Wolle direct färbt und wahrscheinlich *methoxylirtes Pararosanilin* $C_{19}H_{11}(OCH_3)_6N_3.H_2O$ ist. — Auf eine Bemerkung von C. Liebermann (6) *über*

(1) Ber. 1878, 1455. — (2) Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys. 68, 1. — (3) Vgl. Wagner's Jahresber. f. 1877, 940. — (4) JB. f. 1876, 901. — (5) Ber. 1876, 837. — (6) Ber. 1878, 1104.

denselben Gegenstand und auf die bezügliche Entgegnung A. Grätzel's (1) mufs verwiesen werden.

Å. G. Eckstrand (2) stellte durch Erwärmen von gewöhnlichem *Dinitronaphtol* (Schmelzpunkt 138°) mit dem vierfachen Gewichte einer Mischung aus gleichen Theilen rauchender und gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure auf 40 bis 50° (3) ein *Trinitronaphtol (Naphtopikrinsäure)* dar. Die Reactionsmasse wurde in Wasser gegossen, der gelbe flockige, wesentlich aus Naphtopikrinsäure (20 bis 25 Proc.) und unverändertem Dinitronaphtol bestehende Niederschlag ausgewaschen, mit Alkohol und dann mit etwas Eisessig ausgekocht und endlich so lange aus Eisessig umkrystallisirt, bis das Product den Schmelzpunkt 176° zeigte. Das Trinitronaphtol löst sich in 364 Theilen kaltem, leichter in heifsem Eisessig und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel, so wie aus Wasser in kleinen gelben glänzenden Blättchen oder Prismen; von Alkohol und Benzol wird es nur wenig aufgenommen. — Das *Kaliumsalz* $C_{10}H_4(NO_2)_3OK + H_2O$ löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 397 Theilen Wasser und krystallisirt aus concentrirten Lösungen in Nadeln, aus verdünnten in rothen Blättchen; in wasserfreiem Zustande ist es orangegelb. — Das *Natriumsalz* $C_{10}H_4(NO_2)_3ONa + H_2O$ bildet rothe prismatische Krystalle, die sich in 35 Theilen kalten Wassers lösen und beim Trocknen orangegelb werden. — Das in langen orangefarbenen Nadeln anschiefsende *Ammoniumsalz* löst sich in 63 Theilen kalten Wassers. — Das *Baryumsalz* $[C_{10}H_4(NO_2)_3O]_2Ba + 2^1/_2 H_2O$ bildet gelbe, beim Erhitzen roth werdende Nadeln, die sich in 1106 Theilen kalten Wassers lösen. — Das in gelben warzenförmig vereinigten Nadeln krystallisirende *Calciumsalz* $[C_{10}H_4(NO_2)_3O]_2Ca + 3^1/_2 H_2O$ löst sich in 265 Theilen kalten Wassers. — Das *Bleisalz* wird als hellgelber, das *Silbersalz* als orangefarbener Niederschlag erhalten; beide Verbindungen lösen sich in vielem siedendem Wasser und kry-

(1) Ber. 1878, 2085. — (2) Ber. 1878, 161. — (3) Bei längerem Kochen entsteht nach Martius Oxalsäure und Phtalsäure.

stallisiren in gelben Nadeln. Die Salze der Naphtopikrinsäure zeigen überhaupt ein bedeutendes Krystallisationsvermögen; sie werden von heifsem Wasser durchweg weit leichter aufgenommen wie von kaltem und sind auch in Weingeist löslich; erhitzt verpuffen sie. — Zinn und Salzsäure führt das Trinitronaphtol in ein *Zinn-Triamidonaphtoldoppelsalz* $C_{10}H_4(NH_2)_3OH \cdot HCl + SnCl_2 + H_2O$ über, welches in farblosen, wohl ausgebildeten, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen erhalten wird. Erhitzt färbt sich dieses Salz roth, ebenso veranlafst viel Wasser eine intensiv rothe Lösung, welche durch Eisenchlorid ins Braunschwarze umschlägt. — Wird das Doppelsalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelzinn eingedampft, so krystallisiren schöne weifse seideglänzende Nadeln (wahrscheinlich *salzsaures* Triamidonaphtol), die sich an der Luft oder bei Zusatz von Eisenchlorid roth färben.

Th. Diehl und V. Merz (1), welche die Untersuchung von Eckstrand fortsetzten, theilten eine bessere Darstellungsmethode des *Trinitronaphtols* mit. Nach Ihnen wird 1 Thl. Dinitronaphtol fein gepulvert und in 10 bis 15 Thl. concentrirter Schwefelsäure zertheilt, dann zu der gut gekühlten, kräftig durchgerührten Mischung langsam und in Schwefelsäure gelöst $1^1/_3$ bis $1^1/_2$ mal so viel rauchender Salpetersäure hinzugesetzt, als die Theorie verlangt. Die Reactionsmasse wird etwa 10 Tage in kaltes Wasser gestellt und während dieser Zeit oft durchgerührt, dann in Eiswasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag durch Auskochen mit Eisessig von Dinitronaphtol befreit. Sie erhielten nach dieser Methode bis 84 Proc. der theoretischen Ausbeute. — Bei der Oxydation des Trinitronaphtols in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat entsteht *Oxalsäure* und *Nitrophtalsäure*. — Das mit Zinn und Salzsäure reducirte Trinitronaphtol liefert mit Schwefelsäure das in Wasser leicht lösliche *Schwefelsäuretriamidonaphtol* :

$$C_{10}H_4\begin{cases}OH\\(NH_2)_3\end{cases} \cdot H_2SO_4 + H_2O,$$

(1) Ber. 1878, 1661.

das in trockenem Zustande ziemlich beständig ist, in Lösung jedoch beim Schütteln rasch, durch Eisenchlorid augenblicklich gefärbt wird. — *Salzsäureamidodiimidonaphtol*

$$C_{10}H_4(OH)(NH_2)N_2H_2 . HCl$$

entsteht beim Behandeln von salzs. Triamidonaphtol (s. oben) mit Eisenchlorid und scheidet sich hierbei in dunkelgrün metallisch glänzenden Schuppen ab. Es wird wenig von Aether und concentrirter Salzsäure, etwas besser von Wasser und Alkohol gelöst. Diese Lösungen sind dunkelroth, färben Wolle und Seide braunroth und werden beim Kochen unter Abscheidung blauschwarzer Flocken zersetzt. — Mit Kaliumdichromat entsteht in den Lösungen braunrothes, in siedendem Wasser wenig mit blutrother Farbe lösliches *Chromsäureamidodiimidonaphtol* $C_{10}H_4(OH)(NH_2)N_2H_2 . H_2CrO_4$. — Das *Platindoppelsalz* $(C_{10}H_4(OH)(NH_2)N_2H_2 . HCl)_2PtCl_4$ bildet dunkelbraune, in Wasser schwer lösliche Flocken. Das freie *Amidodiimidonaphtol* $C_{10}H_4(OH)(NH_2)N_2H_2$ fällt aus seinen Salzen auf Zusatz von Alkalien in braunrothen, aus sehr feinen Nädelchen bestehenden Flocken. Es ist in Wasser, kaltem Benzol und Aether nur spurenweise, in kaltem Alkohol wenig, in heifsem leicht löslich und krystallisirt aus den hellgelben bis dunkelrothen Lösungen in büschelförmig gruppirten Nadeln. Von Ammoniak wird es ziemlich gelöst. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure geht es wieder in Triamidonaphtol über.

Th. Diehl (1) hat sich mit der Darstellung und Untersuchung von *Halogenderivaten* (2) des *Alizarins* beschäftigt. *Monochloralizarin* $C_{14}H_7ClO_4$ wurde durch mehrtägiges Einleiten von Chlor in eine kalt gesättigte, kalt gehaltene Lösung von Alizarin in Schwefelkohlenstoff, der etwas Jod zugesetzt worden war, erhalten. Beim Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein hellgelber Rückstand, der in Natronlauge gelöst, siedend mit

(1) Ber. 1878, 187. — (2) Stenhouse liefs Bromwasser auf eine heifse alkoholische Lösung von Alizarin einwirken; Perkin stellte ein Monobromalizarin dar JB. f. 1874, 485.

Salzsäure gefällt und schliefslich aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Das Monochloralizarin löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser. Von Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol wird es mit gelbrother, von concentrirter Schwefelsäure mit röthlichbrauner, von caustischen Alkalien mit rothvioletter, von Ammoniak mit tiefrother Farbe aufgenommen, und werden von der alkalischen Lösung alle Strahlen des Spectrums bis auf die rothen absorbirt. Durch Kalk- und Barytwasser entstehen in heifsen wässerigen Lösungen des Monochloralizarins violett gefärbte Niederschläge, durch alkoholisches Bleiacetat eine carminrothe Fällung. Beizen werden von ihm rasch und kräftig angefärbt; die hervorgebrachten Farbentöne sind mehr orange als die von Alizarin unter gleichen Umständen hervorgerufenen. Die Verbindung schmilzt bei 244 bis 248° und sublimirt bei höherer Temperatur unter theilweiser Verkohlung in schönen rothen Nadeln. — *Dichloralizarin* $C_{14}H_6Cl_2O_4$ wird erhalten (mehr wie 90 Proc. der theoretischen Ausbeute), wenn man Alizarin mit Antimonpentachlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 90 bis 100° erhitzt und wird durch Lösen des Reactionsproductes in Alkohol, Eindampfen des Filtrats, Versetzen mit einer wässerigen Lösung von Weinsäure, Aufnehmen des Niederschlags mit Kalilauge, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es schmilzt bei 208 bis 210° und sublimirt in sehr schönen orangerothen Spiefsen. Von Wasser wird es sehr leicht mit orangerother Farbe gelöst und krystallisirt aus einer heifs gesättigten Lösung in kleinen rothgelben Warzen. Von Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig wird es leicht mit gelbrother Farbe aufgenommen und aus dem letzteren Lösungsmittel in grofsen Warzen erhalten. Die Farbe der alkalischen Lösungen ist roth mit sehr schwachem Violettstich; sie zeigt Absorptionsbänder im Roth und Orange. Kohlens. Alkalien und Ammoniak lösen die Dichlorverbindung mit tiefrother, Schwefelsäure mit orangerother Farbe. Kalk- und Barytwasser erzeugen rothviolette Fällungen, die in heifsem Wasser etwas löslich sind. Essigs. Blei verursacht in alkoholischer Lösung eine braunrothe Fällung. Es färbt Beizen leicht und intensiv an,

und zwar die Thonerdebeizen schön orange, Eisenbeizen braun und ist die Färbung ähnlich der von Nitroalizarin hervorgerufenen. — *Tetrachloralizarin* $C_{14}H_4Cl_4O_4$ entsteht beim Erhitzen von Fünffach-Chlorantimon im Einschmelzrohr auf 100°. Der dunkelbraune Rückstand wird mit Säure ausgekocht, in Natronlauge gelöst, durch Säure gefällt und endlich aus Benzolalkohol gereinigt, wobei ein rothbraunes krystallinisches Pulver erhalten wird. Es beginnt bei 260° zu schmelzen, verkohlt aber bei höherer Temperatur fast gänzlich. Von Wasser wird es nicht, von Eisessig, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heifsem Alkohol dagegen leicht gelöst; von Natronlauge wird es mit brauner Farbe aufgenommen. Beizen färbt es nicht an. — Höher substituirte Chlorderivate des Alizarins konnten nicht dargestellt werden; beim Erhitzen auf 200° findet theilweise, auf 240° vollständige Zersetzung in Perchlorbenzol, Perchloräthan, Perchlormethan und Kohlensäure statt. — *Monobromalizarin* $C_{14}H_7BrO_4$ wird durch Schmelzen von Tribromanthrachinon mit Kali bei 180° erhalten; es ist schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in kleinen rothbraunen, bei 280° schmelzenden Schuppen, es färbt Beizen ähnlich wie Alizarin und ist wahrscheinlich mit der von Perkin (1) dargestellten, gleich zusammengesetzten Substanz identisch. — *Dibromalizarin* $C_{14}H_6Br_2O_4$ entsteht bei längerem Erhitzen von Alizarin mit dem doppelten Gewicht Brom und wenig Jod im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 100°. Beim Lösen der Masse in Natronlauge, Ausfällen der tiefrothen Lösung mit Salzsäure und Umkrystallisiren des hellbraunen Niederschlages aus Eisessig wird es in braungelben, bei 168 bis 170° schmelzenden Krystallwarzen erhalten, die schwer in Alkohol und kochendem Wasser, leicht in Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich sind. Es sublimirt unter partieller Verkohlung in braunrothen kleinen Nadeln. Kaustische und kohlens. Alkalien oder Ammoniak lösen es mit dunkelrother

(1) JB. f. 1874, 485.

Farbe; die Lösung zeigt die gleichen Bänder wie eine gleichstarke Lösung von Dichloralizarin. Baryt- und Kalkwasser geben unlösliche Niederschläge, Bleiacetat verursacht eine kirschrothe Fällung. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist braunroth. Es färbt Thonerdebeizen lebhaft orange, Eisenbeizen braun an; die Farbe ist ähnlich der von Dichloralizarin hervorgebrachten. — *Tetrabromalizarin* wird durch Erhitzen von Alizarin und überschüssigem Bromjod bei 180° dargestellt. Der dunkle Röhreninhalt löst sich mit rothbrauner Farbe auf, im Rückstand bleibt ziemlich viel Kohle. Das Reactionsproduct wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt und hierbei in krystallinischen Körnern erhalten. Tetrabromalizarin ist in Alkohol und Wasser fast unlöslich; Eisessig löst es mit rothbrauner Farbe. Die Lösungen in Alkalien oder concentrirter Schwefelsäure sind dunkelroth bis braunroth gefärbt. Kalkwasser, Barytwasser und alkoholisches Bleiacetat geben braunrothe Niederschläge. Die Tetrabromverbindung schmilzt erst bei höherer Temperatur, sublimirt jedoch nicht krystallinisch, sondern unter bedeutender Verkohlung nur als hellbrauner Anflug; Beizen färbt sie nicht an. — Höher substituirte Bromderivate des Alizarins konnten nicht erhalten werden, Tetrabromalizarin wurde beim Erhitzen mit Bromjod schon bei 200° theilweise, bei 250° jedoch vollständig in Kohlensäure, Perbrommethan und *Pentabrombenzol* (Schmelzpunkt 260°, löslich in Chloroform und Toluol mit gelber Farbe) verwandelt.

C. Gräbe (1) hat ein von Brunck entdecktes, aus *Nitroalizarin* und *Glycerin* dargestelltes *Alizarinblau* näher untersucht. Dasselbe kommt in Form eines dünnen, bräunlich-violetten Teiges in den Handel und ist ähnlich anzuwenden wie Alizarin. Wegen seiner Schwerlöslichkeit, seiner grofsen Neigung unlösliche Kalkverbindungen zu bilden ist es etwas schwieriger aufzufärben und aufzudrucken wie Alizarin. Das Auffärben wird

(1) Ber. 1878, 522 u. 1646. Ueber die spectralanalytische Untersuchung des Alizarinblaus vgl. H. W. Vogel, Ber. 1878, 1371.

durch einen geringen Zusatz von Seifenlösung zu dem Bade sehr erleichtert. Das Alizarinblau besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_9NO_4$ und entsteht nach der Gleichung $C_{14}H_7O_4(NO_2) + C_3H_8O_3 = C_{17}H_9NO_4 + 3H_2O + 2O$. Es ist in Wasser beinahe unlöslich, ziemlich schwer in Alkohol und Benzol löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in metallglänzenden, braunvioletten, bei 270° schmelzenden Nadeln, die über ihren Schmelzpunkt erhitzt orangerothe Dämpfe bilden, welche sich in Form blauschwarzer Nadeln condensiren. Mit Säuren und Basen verbindet es sich zu Salzen. Mit Schwefelsäure und Salzsäure liefert es roth gefärbte Nadeln, welche bei einem Ueberschufs von Säure beständig sind und durch Auswaschen mit Wasser zerlegt werden. Mit verdünnten Alkalien entstehen grünblaue Lösungen, aus denen durch einen Ueberschufs von Alkali die Salze des Alizarinblaus gefällt werden. Mit Kalk-, Baryt-, Silber- und Eisensalzen bildet das Alizarinblau grünliche oder blaue, mit Thonerde röthlichblaue, mit Chromoxyd blauviolette, mit Zinnsalz rothviolette Lacke. Die mit Eisen gebeizten Stoffe nehmen eine dem Indigo ähnliche Farbe an. Diese Farben sind sehr beständig und werden weder durch Seifenlösung noch durch Chlorkalk verändert. — Mit Zinkstaub, Traubenzucker u. s. w. erhält man aus Alizarinblau bei Gegenwart eines Alkalis eine gelbbraune Lösung, aus der sich durch Einwirkung der Luft wieder Alizarinblau abscheidet; ungebeizte Stoffe in jene Küpe gebracht färben sich an der Luft blau. — Wird Alizarinblau mit der zehnfachen Menge Zinkstaub destillirt, so geht eine *Base* von der Zusammensetzung $C_{17}H_{11}N$ über; sie wird durch Auflösen des Destillats in heifser verdünnter Salzsäure, Fällen des Filtrats mit Ammoniak und Umkrystallisen des Niederschlages aus Alkohol rein erhalten. Diese Base löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt in Blättchen oder Tafeln, die häufig eine etwas bräunliche Farbe annehmen. Sublimirt bildet sie ganz farblose Blättchen. Die Lösungen der freien Base besitzen, namentlich in verdünntem Zustande, eine schön blaue Fluorescenz. Ihre Salze sind goldgelb gefärbt und zeigen die Lösungen derselben be-

sonders die verdünnten alkoholischen eine intensiv grüne Fluorescenz. — Das *salzs. Salz* $C_{17}H_{11}N.HCl$ bildet aus Wasser krystallisirt kleine Säulen, aus einer alkoholischen Lösung der Base durch Salzsäure gefällt feine Nadeln. Es ist wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser, sehr wenig in Alkohol löslich. — Das in Wasser unlösliche *Platindoppelsalz* $(C_{17}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$ besteht aus mikroskopischen Nadeln. — Das *jodwasserstoffs.* Salz $C_{17}H_{11}N, JH$ gleicht volkommen dem salzsauren, ist nur in Wasser etwas schwieriger löslich. — Das *schwefels. Salz*, durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{11}N.H_2SO_4$; es bildet Nadeln, die sich reichlich in heifsem, ziemlich leicht in kaltem Wasser und schwer in Alkohol lösen. — Durch Vermischen alkoholischer Lösungen der Base und Pikrinsäure erhält man feine Nadeln, die sich nicht in Wasser, kaum in Alkohol lösen und der Formel $C_{17}H_{11}N, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ entsprechen.

E. Schunck und H. Römer (1) haben Ihre (2) Untersuchungen über *Metabenzdioxyanthrachinon* fortgesetzt. Früheren Angaben seien noch folgende (3) beigefügt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit gelber Farbe und krystallisirt daraus ohne Krystallwasser. In Eisessig ist es leicht mit gelber Farbe löslich (Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure sind schwer löslich), ebenso in Benzol, Aether und Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen geben keine Absorptionsbänder. Von Schwefelsäure wird es mit braungelber Farbe aufgenommen; diese Lösung giebt ebenfalls keine Absorptionsbänder. Alkalien lösen es mit gelber, Barytwasser beim Kochen mit rothgelber Farbe, und giebt letzteres beim Erkalten lange glänzende, rothe, wasserhaltige Nadeln, die beim gelinden Erwärmen wasserfrei und in Wasser unlöslich werden. Das Kalksalz ist fast unlöslich. In alkoholischem Bleisalz und

(1) Ber. 1878, 969. — (2) JB. f. 1877, 592. — (3) Vgl. die Tabelle über die Eigenschaften der Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure JB. f. 1876, 462.

Kupferacetat ist es löslich, wenig in Alaunlösung; von Chlorkalk wird es nicht angegriffen, Beizen färbt es nicht an. — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160 bis 180° liefert es eine bei 199° schmelzende *Acetylverbindung* $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$, welche aus Essigsäure in hellgelben, langen, büschelförmig gruppirten feinen Nadeln krystallisirt, die sich nach längerem Stehen zu großen derben rhombischen Krystallen vereinigen, vorher abfiltrirt aber zu einem blaßgelben Pulver zerfallen. — Beim Schmelzen mit Kali geht das Metabenzdioxyanthrachinon leicht in *Isopurpurin* (Anthrapurpurin) über. — Was die Ausbeute anbetrifft, so erhielten Sie aus 100 g Oxybenzoësäure etwa 30 g Anthraflavinsäure und 4 bis 5 g Metabenzdioxyanthrachinon, aber keine Isoanthraflavinsäure, wie Rosenstiehl (1) behauptete.

Dieselben (2) fanden, daſs bei der Einwirkung von reiner Schwefelsäure auf Metaoxybenzoësäure noch ein drittes (3) *Dioxyanthrachinon* in kleiner Menge (2 Proc.) entsteht, welches Sie als *Anthrarufin* bezeichnen. Von Anthraflavinsäure und Metabenzdioxyanthrachinon wird es durch Barytwasser getrennt, in welchem nur die beiden ersteren löslich sind und durch Sublimation oder Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Das Anthrarufin schmilzt bei 280°, ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol mit gelber Farbe und krystallisirt daraus in gelben, regelmäſsigen, quadratischen Tafeln, die eine bedeutende Iridiscenz zeigen. In Eisessig ist es schwer löslich und schieſst daraus in gelben, glänzenden, sägeförmigen Krystallen an. Die Lösung hat eine schwachgrüne Fluorescenz. In Benzol ist es ziemlich reichlich löslich, wenig in Aether und Schwefelkohlenstoff. Aus Chloroform krystallisirt es in Prismen. Alle diese Lösungen zeigen keine Absorptionsstreifen. In con-

(1) JB. f. 1877, 592. — (2) Ber. 1878, 1176. — (3) Der Theorie nach sind nur drei Dioxyanthrachinone aus Metaoxybenzoësäure möglich, wenn man annimmt, daſs die beiden CO-Gruppen in *jedem* der beiden Benzolkerne des Anthracens in der *Orthostellung* stehen; vgl. auch C. Liebermann, Ber. 1878, 1617.

centrirter Schwefelsäure ist es mit kirschrother Farbe und kermesfarbener Fluorescenz löslich. Diese Farbenreaction ist eine enorm intensive. 1 Thl. Anthrarufin in 1 Million Thl. Schwefelsäure giebt noch eine starke carmoisinrothe Lösung. Nur sehr verdünnte Lösungen zeigen zwei äufserst scharfe und ein schwächeres drittes Absorptionsband. Von Salpetersäure werden diese Lösungen in gelbe, keine Absorptionsstreifen zeigende verwandelt. Das Anthrarufin ist in Kalilauge mit olivengelber Farbe löslich. Salzsäure giebt einen orangefarbenen Niederschlag. In kohlens. Natrium ist es so wie in Ammoniak fast unlöslich, der Baryt- und Kalklack sind carmoinsinrothe unlösliche Niederschläge; mit alkoholischem Bleiacetat giebt es keine, mit alkoholischem Kupferacetat eine braunrothe Fällung; von Chlorkalk wird es nicht angegriffen; es färbt Thonerde und Beizen nicht an. Die Lösung in Kalilauge wird beim Kochen mit Zinkstaub in eine grüne, stark fluorescirende verwandelt. — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird es erst bei 200° (die übrigen Dioxyanthrachinone schon bei 150 bis 170°) in ein *Diacetyldioxyanthrachinon* verwandelt. Dieses löst sich sehr schwer in Alkohol, leichter in Eisessig und krystallisirt daraus in gelben, bei 245° unter Gasentwicklung schmelzenden Nadeln. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit derselben Farbe wie Anthrarufin selbst gelöst. — Beim Schmelzen mit Kali entsteht ein noch nicht näher untersuchtes *Purpurin*. Letzteres (das sechste jetzt bekannte Isomere) löst sich in Kalilauge mit indigoblauer (nach Liebermann und Böck, vgl. weiter unten, purpurner), in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe. Alkoholisches Bleiacetat giebt einen blauvioletten Niederschlag, alkoholisches Kupferacetat eine blaue Lösung.

C. Liebermann (1) hat gefunden, dafs beim Behandeln von Anthracen mit Schwefelsäure zwei Disulfosäuren gebildet werden, welche beim Schmelzen mit Kali in zwei *Dioxyanthracene* übergehen. Von diesen kann durch glatt verlaufende Reactionen (Oxy-

(1) Ber. 1878, 1610.

dation der Acetylverbindungen) das eine in *Chrysazin* (1), das andere in *Anthrarufin* (2) verwandelt werden. In die zum Chrysazin führende Sulfosäure geht nur etwa $^1/_{10}$, in die zum Anthrarufin gehörende $^1/_4$ bis $^1/_3$ des angewandten Anthracens über.

Derselbe hat in Gemeinschaft mit K. Böck (3) die Umwandlung des Anthracens in *Anthrarufin* näher beschrieben. Das bezügliche *Dioxyanthracen* (siehe oben) ist in Alkohol sehr leicht löslich; es fluoresciren die verdünnten Lösungen desselben stark blau; in Alkalien löst es sich mit gelber, in Schwefelsäure mit schmutzigrother, beim Erwärmen grün werdender Farbe. Bei der Oxydation liefert es keine Phtalsäure und besitzt daher die Constitution:

$$C_6H_3(OH)\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_3(OH).$$

Dibenzoyldioxyanthracen $C_{14}H_8(OC_7H_5O)_2$ krystallisirt aus Eisessig in hellgelben, bei 263° schmelzenden Nadeln. — *Diacetyldioxyanthracen* $C_{14}H_8(O.C_2H_3O)_2$, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und essigs. Natrium am aufsteigenden Kühler erhalten, bildet farblose, bei 196 bis 198° schmelzende Blättchen. — Es geht bei Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in *Diacetyldioxyanthrachinon* (Diacetylanthrarufin) $C_{14}O_2H_6(O.C_2H_3O)_2$ über, das aus Eisessig in dem Anthrachinon ähnlichen, bei 244° schmelzenden Nadeln krystallisirt; es ist identisch mit der von Schunck und Römer (siehe oben) erhaltenen Substanz. In Schwefelsäure löst es sich mit carminrother Farbe und zeigt dabei die Absorptionsstreifen der Lösung des Anthrarufins in Schwefelsäure. Beim Kochen mit Alkalien geht es in *Anthrarufin* über. Letzteres ist identisch mit dem von Schunck und Römer dargestellten und so genannten Körper und zeigt gegen die oben erwähnten Reagentien dasselbe Verhalten. Beim Schmelzen mit Kali liefert das Anthrarufin das ebenfalls von Schunck und Römer schon auf dieselbe Weise erhaltene *Oxyanthrarufin* $C_{14}H_8O_5$.

(1) C. Liebermann und F. Giesel, JB. f. 1875, 454. — (2) Vgl. das vorige Referat. — (3) Ber. 1878, 1618.

C. Liebermann (1) giebt an, daſs das *Oxydationsproduct* $C_{14}H_8O_3$ aus Anthracenhydrochinonhydrür aus *Chinizarin* (2) Erythrooxyanthrachinon ist. Demnach muſs dem Chinizarin die Constitution :

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2\\CH(OH)\end{matrix}\right>C_6H_2(OH)$$

zukommen.

W. H. Perkin (3) studirte das Verhalten von *Anthrapurpurin* gegen Ammoniak. Beim Erhitzen auf 100° bildet sich ein violetter, in Ammoniak mit blauer Farbe löslicher Farbstoff, welcher Thonerdebeizen rothviolett, Eisenbeizen indigoblau färbt. Derselbe ist sehr unbeständig und geht leicht wieder in Anthrapurpurin zurück. Beim Erhitzen auf 160 bis 180° wird eine rothviolette Lösung gebildet, aus der Salzsäure chocoladefarbenes, in Barytwasser mit violettrother Farbe lösliches *Anthrapurpuramid (Amidoalizarin)* $C_{14}H_5O_2NH_2(OH)_2$ ausfällt.

E. Schunck und H. Römer (4) veröffentlichten „über den Vergleich des *ε-Purpurins* mit der *Purpuroxanthincarbonsäure* und über *Anthraflavon*" eine gegen Rosenstiehl (5) gerichtete Bemerkung, auf welche verwiesen wird.

Th. Diehl (6) erhielt durch Schmelzen von *Tribromanthrachinon* (Schmelzpunkt 186°) mit Aetznatron bei 215° *Purpurin* (Ausbeute 75 bis 80 Proc. der theoretischen), mit Aetzkali bei 200° ebenfalls Purpurin (60 Proc.) und wenig, bei 240° fast nur *Oxypurpurin* $C_{14}H_4(OH)_4O_2$. Letzteres schmilzt noch nicht bei 290°, bei höherer Temperatur sublimirt es als brauner Anflug. In Alkohol und Wasser ist es kaum löslich, leicht jedoch in Eisessig und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in braunrothen Warzen. Beizen färbt es nur schwach an. Mit Essigsäureanhydrid liefert es eine *Acetylverbindung*, die über 240° schmilzt. *Tetrabromanthrachinon* (Schmelzpunkt 295 bis 300°) wird beim

(1) Ber. 1878, 1610, Anm. — (2) C. Liebermann u. F. Giesel, JB. f. 1877, 594. — (3) Chem. Soc. J. 1878, **1**, 216. — (4) Ber. 1878, 481. — (5) JB. f. 1877, 588 und 592; vgl. auch JB. f. 1876, 468. — (6) Ber. 1878, 183.

Schmelzen mit Kali oder Natron in ein *Trioxyanthrachinon* übergeführt, das keine färbenden Eigenschaften hat.

Aldehyde der Fettreihe.

Läfst man nach A. W. Hofmann (1) Methylalkoholdampf und Luft durch eine mäfsig erwärmte, nicht zu enge Platinröhre streichen, welche ein Bündel dünner Platindrähte enthält, so resultirt beim Verdichten der Gase eine Flüssigkeit, die 5 Proc. *Methylaldehyd* enthält; durch vorsichtiges Abdestilliren des Methylalkohols und öfteres Ausfrierenlassen des Wassers läfst sich eine 10procentige Methylaldehydlösung aus jener Flüssigkeit darstellen. — Nach der alten Hofmann'schen Methode (2) resultirt eine nur 1 procentige Methylaldehydlösung.

Nach A. Wurtz (3) bildet sich beim *Erhitzen* von *Aldol* (4) neben Aldehyd, Crotonaldehyd und anderen Producten eine *neue Modification von Acetaldehyd*, welche bei 280 bis 285° siedet und in Wasser löslich ist. Bei 20 mm Druck siedet dieser Aldehyd bei 170°.

Nach C. Boettinger (5) wird *Acethialdehyd* beim Erhitzen auf 160° mit concentrirter *Jodwasserstoffsäure* unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und eines anderen Gases angegriffen; wird das flüssige Reactionsproduct mit Natronlauge erwärmt, so verflüchtigt sich ein nach *Aethyldisulfid* riechendes Oel, welches durch Zink und Schwefelsäure in *Mercaptan* sich verwandelt. — Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Aldehydlösung, in welcher Jod suspendirt ist, scheidet sich zuerst Schwefel, dann fester *Thialdehyd* aus; welcher Thialdehyd (6), ist aus Boettinger's Abhandlung nicht ersichtlich.

(1) Ber. 1878, 1685. — (2) JB. f. 1867, 388; f. 1869, 501. — (3) Compt. rend. 87, 45. — (4) JB. f. 1878, 473. — (5) Ber. 1878, 2203. — (6) JB. f. 1877, 612 und dieser Bericht unter *Thialdehyde* S. 616.

M. Nencki und F. Schaffer (1) erhielten einen *Körper* der Formel $C_5H_5Cl_6N_2S$, als Sie äquivalente Mengen von *Chloralhydrat* und *Rhodanammonium* zusammenschmolzen. Derselbe ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht löslich in heifsem Alkohol; wird er mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so entweicht Chloral; beim Erhitzen mit Kali- oder Natronlauge und beim Erhitzen für sich auf 180° zersetzt sich derselbe. Jod und andere entschwefelnd wirkende Körper, wässerige Mineralsäuren und Eisenchlorid greifen die Substanz nicht an.

Nach H. Schiff (2) besitzt die aus *Glyoxal* und *Anilin* entstehende Verbindung in der That die Zusammensetzung $C_{28}H_{24}N_4$ (3); durch längeres Schmelzen wird die Substanz in einen isomeren dunkelrothen Körper, durch Salpetersäure resp. Salpeterschwefelsäure in die Nitroderivate $C_{28}H_{20}(NO_2)_4N_4$ resp. $C_{28}(NO_2)_8N_4H_{16}$ übergeführt. Neben diesen Nitroderivaten entstehen auch geringe Mengen von *Phenylcarbylamin*. — Die aus *Glyoxal* und *Metatoluylendiamin* entstandene Substanz hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}N_4O$ und liefert ein in der Wärme verpuffendes Nitroderivat. — *Glyoxal* und *Benzidin* vereinigen sich zu gleichen Molekülen und bilden eine schwer lösliche Verbindung, die durch concentrirte Schwefelsäure intensiv indigblau gefärbt wird. Bei 100 bis 110° färbt sich die Substanz unter Verlust eines Moleküls Wasser chromgelb. Mit Eisessig erhitzt scheint die Verbindung in ihre Componenten zu zerfallen. — *Benzidin* und *Acetaldehyd*, *Valeralaldehyd*, *Oenanthol*, *Furfurol*, *Benzaldehyd* und *Salicylaldehyd* bilden Verbindungen, welche auf 1 Mol. Benzidin 2 Mol. Aldehyd enthalten; die Derivate der Fettsäurealdehyde sind nur wenig löslich; das Oenantholderivat schmilzt bei 113 bis 115° und löst sich in Benzol und in Aether; das Furfurolderivat krystallisirt gut aus Weingeist; die Abkömmlinge der aromatischen Aldehyde krystallisiren am

(1) J. pr. Chem. [2] 18, 430. — (2) Ber. 1878, 830; Gazz. chim. ital. 8, 183. — (3) JB. f. 1866, 439.

besten aus Benzol. Die Benzoylverbindung schmilzt bei 231 bis 232° und bildet grofse, silberglänzende Blätter. Alle diese Verbindungen lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe und diese Lösungen geben mit rauchender Salpetersäure intensive Färbungen, welche aber auf Wasserzusatz verschwinden. Ein *Chloroplatinat* liefert nur die *Acetylverbindung*; dasselbe hat die Formel $2(C_{12}H_8N_2C_4H_8 . HCl)PtCl_4$. Das *Furfurolderivat* giebt in alkoholischer Lösung mit Mineralsäuren intensiv roth gefärbte Verbindungen, welche bei längerem Kochen der Lösung unter Abscheidung eines schwarzen Körpers zersetzt werden. Die Salzsäureverbindung besteht aus kleinen, metallisch glänzenden Nadeln. — *Benzidin* und *Phtalsäureanhydrid* bilden bei 110 bis 120° eine Verbindung, die aus Petroleum in verfilzten Nadeln krystallisirt. — *Benzidin* und *Harnstoff* wirken bei 110 bis 120° unter Ammoniakentwicklung aufeinander ein; die neue Substanz besitzt die Formel $C_{14}O_2H_{10}N_2$ und löst sich fast nur in concentrirter Schwefelsäure. — *Benzidin* und *Senföle* reagiren schon bei mittlerer Temperatur sehr leicht aufeinander; den entstehenden Verbindungen kommt die allgemeine Formel $C_{12}H_8(NHCSNHC_xH_y)_2$ zu; auch sie geben mit Schwefelsäure und Salpetersäure Farbenreactionen. Das *Allyl-* und *Benzylderivat* krystallisiren in Nadeln. — *Thioharnstoff* und *Oenanthol* reagiren in alkoholischer Lösung erst bei Zusatz eines Tropfens Salzsäure aufeinander; wird die alkoholische Lösung des so entstandenen *Oenantholdisulfureïds* mit mehr Salzsäure versetzt, so erstarrt sie durch Ausscheidung von Salmiak und in Lösung bleibt öliges, höchst widerlich riechendes *Oenanthylensenföl*:

$$C_7H_{14}(NHCSNH_2)_2 + 2\,HCl = 2\,NH_4Cl + C_7H_{14}(NCS)_2.$$

Das Oenanthylensenföl giebt mit Ammoniak das ursprüngliche Disulfureïd und letzteres mit Oenanthol ein glasartiges Polysulfureïd. — *Biuret*, *Allophansäure*, *Guanidin*, *Acetylharnstoff* zeigen sich *Aldehyden* gegenüber sehr wenig reactionsfähig. Die Aldehydderivate des *Guanidins*, welches besonders von *Acetaldehyd* sehr heftig angegriffen wird, sind harzige Substanzen. — Beim Erhitzen auf 170° von *Aldehydammoniak* und

Allophansäure in alkoholischer Lösung bilden sich *Oxyaldin*, Ammoniumcarbonat, Urethan und Biuret. — *Amidartige Körper* der *Harnsäuregruppe*, *Leucin*, *Glycocoll* und feste *Pflanzenalkaloide* reagiren nicht auf Aldehyde. — *Furfurol* (1) bildet auch mit *Diphenylamin* und *Metatoluylendiamin* bei Gegenwart von Säure metallisch glänzende Salze, welche die Elemente der Constituenten vollständig enthalten; die freien Basen sind durch Wasseraustritt entstanden. Die Chlorhydrate dissociiren sehr leicht, namentlich im Sonnenlicht, in Furfurol und das salzs. Salz der aromatischen Base. — *Furfurol* und *m-Amidobenzoësäure* vereinigen sich unter Wasseraustritt zu *Furfuramidobenzoësäure* $C_6H_4(NH_2C_5H_4O_2)COOH$, welche kleine, rothgrüne, metallglänzende Nadeln bildet und sich mit rother Farbe in Weingeist löst. — *m-Amidobenzoësäure* vereinigt sich auch mit noch anderen Aldehyden. — *Oxyfurfuranilin* (2) $C_6H_4(OH)(C_5H_4O)$, aus *Amidophenol* und *Furfurol* in verdünnter wässeriger Lösung erhalten, bildet glänzende, sich schnell gelblich färbende Prismen, die sich leicht in Weingeist, wenig in Wasser lösen. Sie schmelzen bei 180 bis 182° unter Zersetzung und liefern beim Eindampfen mit Salmiak unter Ammoniakentwicklung kleine, goldkäferfarbige Krystalle, die sich mit intensiv rother Farbe in Alkohol lösen. — *Amidosalicylsäure* verhält sich gegen *Furfurol* wie *Amidobenzoësäure*.

Nach R. Schiff (3) vereinigen sich äquivalente Mengen von *Chloralammoniak* und *Benzaldehyd* zu *Benzylidenchloralammoniak* $CCl_3CH\begin{cases}N{=}CHC_6H_5\\OH\end{cases}$, welches aus Benzol in weifsen Blättchen vom Schmelzpunkt 130° krystallisirt und welches durch Säuren, kochenden Alkohol und heifses Wasser unter Wasseraufnahme leicht gespalten wird. Beim Erhitzen mit Phenylsenföl bilden sich aus ihm Bittermandelöl, Chloral und *Monophenylthioharnstoff*, bei trockner Destillation Chloral, Benzaldehyd, Salzsäure und harzige Producte. — Aehnlich wie Benzaldehyd wirken *Valeraldehyd*, *Furfurol*, *Oenanthol* und *Acetaldehyd* auf *Chloralammoniak*. —

(1) Ber. 1878, 1694 (Corresp.). — (2) Ber. 1878, 1840 (Corresp.). — (3) Ber. 1878, 2166; Gazz. chim. ital. 8, 484.

Butylchloralammoniak und *Benzaldehyd* vereinigen sich bei Gegenwart von Alkohol unter Wasserabspaltung zu *Trichlorbutylidenimid*, dessen Schmelzpunkt nach Schiff bei 160 bis 170° liegt (vgl. Pinner und Klein, Seite 617).

In Seiner (1) fortgesetzten Untersuchung über *Thialdehyde* hat H. Klinger (2) sehr bemerkenswerther Weise gefunden, dafs die aus Trithiacetaldehyd entstehende *isomere Modification* (3) dieselbe Dampfdichte wie der gewöhnliche Sulfaldehyd (4) zeigt und noch eine *neue* von gleichfalls derselben Molekularformel $(C_2H_4S)_3$ erhalten werden kann. Die früher erhaltene nennt Er *β-Acethialdehyd*, die neue *α-Acethialdehyd*. Dieses bereitet man durch fortgesetzte Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf den in Wasser suspendirten Körper C_2H_4O, C_2H_4S (5), wonach (unter häufigem Umschütteln) zunächst ein Oel entsteht, das durch Behandeln mit verdünnten Säuren nur Spuren von festem Thialdehyd giebt, hingegen nach dem Trocknen in ätherischer Lösung über Chlorcalcium, darauf Abdestilliren der flüchtigen Massen bis 140° und Versetzen des Rückstandes mit wenig Aldehyd zum α-Thialdehyd sich polymerisirt. Dieser schmilzt bei 101°, krystallisirt aus Eisessig oder Alkohol in Prismen, siedet zwischen 246 und 247° ohne Zersetzung und liefert mit Silbernitrat die Verbindungen $(C_2H_4S)_3AgNO_3$ (concentrisch gruppirte weifse Nadeln von mattem Glanze) und $(C_2H_4S)_3, 3 AgNO_3$ (mikroskopische Prismen), welche beide ziemlich luftbeständig sind und sich durch Alkohol erst nach längerem Kochen zersetzen lassen. Aus diesen Salzen wird der α-Thialdehyd durch Erwärmen mit Chlornatriumlösung zurückgewonnen; er verbindet sich auch mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid. Durch Acetylchlorid geht der α-Thialdehyd in die β-Modification über und

(1) JB. f. 1876, 472. — (2) Ber. 1878, 1023. — (3) Als Schmelzpunkt derselben giebt Klinger jetzt 124 bis 125°, als Siedepunkt 245 bis 248° an. — (4) Weidenbusch, JB. f. 1847 u. 1848, 516; Hofmann, JB. f. 1870, 593. — (5) Pinner, JB. f. 1871, 506. Aus Gemengen ähnlicher schwankender Zusammensetzung besteht der bis jetzt als fester Sulfaldehyd beschriebene Körper; in diesen Gemengen ist die α- und manchmal in sehr geringen Quantitäten auch die β-Modification enthalten.

diese entsteht auch statt der anderen, wenn das erwähnte, für die Bereitung des α-Thialdehyds mittelst Schwefelwasserstoff gewonnene Oel in concentrirte Schwefelsäure eingetragen und die Lösung mit Wasser versetzt wird, wonach sie sich abscheidet. Beide Modificationen lassen sich aus Aldehyd unverändert umkrystallisiren; sie liefern durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure die nämlichen Producte: Essigsäure, Aldehyd, Kohlensäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Schwefel. Aufser diesen Producten geben beide Thialdehyde, den Dämpfen rauchender Salpetersäure ausgesetzt, Sulfosäuren; concentrirte Salpetersäure oxydirt sie nur schwierig. — Behandelt man das aus dem Körper C_2H_4O, C_2H_4S nach Obigem gebildete Oel mit Jodäthyl, so geht es in *Triäthylsulfinjodür* über; aufser dem bekannten *Triäthylsulfürchloroplatinat* (1) entsteht aus verdünnten, schwach sauren Lösungen noch ein solches der Formel $[(C_2H_5)_3SCl]_2PtCl_4 + \frac{1}{2} H_2O$; welches in der Form dem wasserfreien Salz gleicht. — Bezüglich der Erklärung für die Existenz der eigenthümlichen Isomeren α- und *β-Thialdehyd* heben wir hervor, dafs Klinger auf Grund der kinetischen Theorie der Gase (2) annimmt, es könne zwar die Art der Bindung der Atome in beiden Thialdehyden dieselbe, hingegen zu gleicher Zeit der eine Aldehyd durch stärkere Wirkung der actuellen Energie fester gebunden als der andere sein.

Nach A. Pinner und Fr. Klein (3) bildet sich *Butylchloralcyanhydrat* viel langsamer wie Chloralcyanhydrat; jenes löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Wasser, fast gar nicht in Petroleumäther; es schmilzt bei 101 bis 102°, sublimirt im Vacuum schon unter 100° und destillirt bei 230° unter starker Zersetzung. Durch Ammoniak oder Ammoniumcarbonat wird es in *Monochlorcrotonamid* (4) übergeführt, welches nach Pinner und Klein bei 78° sublimirt und bei 112° schmilzt; daneben entstehen Chlorammonium und

(1) Oefele, JB. f. 1863, 482 u. f. 1864, 478. — (2) Clausius, JB. f. 1870, 76; f. 1871, 63; f. 1872, 60, 61; f. 1873, 51, 115; f. 1874, 60; f. 1876, 62. — (3) Ber. 1878, 1488. — (4) Sarnow, JB. f. 1871, 575.

Cyanammonium. Bei Einwirkung von *Anilin* auf Butylchloralcyanhydrat entstand kein krystallisirbares Product. — Wird das Cyanhydrat mit überschüssigem *Harnstoff* auf 105 bis 110° erwärmt, so bildet sich unter Entwicklung von Cyanwasserstoff *Monochlorcrotenylharnstoff* $CO(NH_2)(NHC_4H_5ClO)$, welcher in Wasser und Alkohol schwer löslich ist und bei 216° unter fast völliger Verflüchtigung und Zersetzung schmilzt. — *Acetylbutylchloralcyanhydrat* $C_4H_5Cl_3(OC_2H_3O)CN$, mit Hülfe von Acetylchlorid dargestellt, siedet bei 240 bis 250° unter Zersetzung. — Wird das Cyanhydrat in die fünffache Menge concentrirter Schwefelsäure eingetragen, so wird nach einigen Tagen aus dieser Lösung durch Wasser *Trichloroxyvaleriansäureamid* (*Trichlorvalerolactinsäureamid*) $C_4H_5Cl_3(OH)CONH_2$ krystallinisch abgeschieden. Dieses Amid löst sich leicht in Aether und Alkohol, schwer in Wasser und in Benzol, schmilzt bei 119° und verbindet sich in alkoholischer Lösung mit Salzsäure zu einem leicht zersetzlichen Chlorhydrat. Wendet man an Stelle des Cyanhydrats dessen Acetylverbindung an, so entsteht ein isomeres, bei 96° schmelzendes Amid. — Alkoholische Salzsäure wirkt auf Butylchloralcyanhydrat unter Bildung von *Trichloroxyvaleramid* und *Trichloroxyvaleroïmidoäther*. — Wird das Cyanhydrat mit überschüssigem trocknem Ammoniumacetat eine Stunde mäſsig erhitzt, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser nach und nach *Trichlorbutylidenimid* $C_4H_5Cl_3NH$ ab, welches sich leicht in Weingeist, Aether, heiſsem Benzol und heiſsem Wasser, weniger leicht in Eisessig löst, bei 164 bis 165° schmilzt und bei 192° sich zersetzt. Im Sonnenlicht ist es nicht beständig. — Bei Anwendung von *Anilinacetat* wurden krystallisirende Producte nicht erhalten. — *Trichloroxyvalerians. Natrium* (1) besitzt die Formel $C_5H_6Cl_3O_3Na + H_2O$; das *Ammoniumsalz* ist kleinkörnig krystallinisch, das *Bleisalz* ein weiſser Niederschlag. Die *Acetylverbindung* $C_4H_5Cl_3(OC_2H_3O)COOH + H_2O$ bildet weiſse, bei 84° schmelzende Nadeln, die sich in kaltem Wasser nur schwer lösen und

(1) JB. f. 1872, 448, 504; f. 1874, 586, 607; f. 1875, 470.

die durch Kochen mit Wasser unter Salzsäureabspaltung zersetzt werden. Die wasserfreie Verbindung ist ein Syrup. — *Trichloroxyvaleriansäureäthyläther* krystallisirt in zolllangen, bei 40° schmelzenden Prismen, siedet bei 255° unter geringer Zersetzung und ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. — Durch Fünffach-*Chlorphosphor* wird *Trichloroxyvaleriansäure* in complicirter Weise zersetzt, doch scheint nur das Hydroxyl der Carboxylgruppe durch Chlor substituirt zu werden. — Durch concentrirtes alkoholisches Ammoniak wird *Trichloroxyvaleriansäureäthyläther* unter Abscheidung von Salmiak in zwei Verbindungen übergeführt, von denen die eine in kaltem Alkohol leicht löslich ist, bei 108° erweicht und bei 113° schmilzt und vielleicht *Monochlorimidoangelicasäureamid* $C_5H_7ClN_2O$ (Analysen stimmen gerade so gut auf $C_5H_8ClN_2O$) ist, während die andere bei 160° sich färbt, bei 210° unter Zersetzung sich schwärzt und möglicherweise aus dem *Keton* eines *Monochlorangelactinsäureamids* $C_5H_6ClNO_2$ (oder aus $C_5H_7ClNO_2$) besteht. Erstere Substanz geht beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung unter Ammoniakentwicklung und Wasseraufnahme in letztere über. Das Imidoamid giebt mit Silbernitrat eine weiße voluminöse Fällung, mit Platinchlorid eine Abscheidung von Platinsalmiak. — Auf *Trichlormilchsäureäther* und auf *Trichloroxyvaleriansäureamid* reagirt Ammoniak in complicirterer Weise. — *Monochlorangelactins. Zink* (1) krystallisirt wasserfrei; das *Kupfersalz* ist ein hellblauer, fast unlöslicher Niederschlag, das *Silbersalz* besteht aus breiten, perlmutterglänzenden, ziemlich leicht löslichen Nadeln. Durch Silberoxyd wird das letztere zu *Monochlorcrotonsäure* oder deren *Aldehyd* oxydirt. *Monochlorangelactinsäureäthylester* siedet unter theilweiser Zersetzung bei 230°, der *Isobutylester* bei 235 bis 240°. — *Monochlordibromoxyvaleriansäure*, aus Monochlorangelactinsäure und Brom erhalten, schmilzt bei 169° und ist in Aether leicht, in Benzol fast nicht löslich. — Durch Phosphorpentachlorid (2) wird Mono-

(1) JB. f. 1874, 607. — (2) JB. f. 1877, 606.

chlorangelactinsäure (1 Mol.) bei 120° angegriffen; das mit Wasse versetzte Product enthält *Dichlorangelicasäure*, ein schweres Oel, welches über Schwefelsäure nach Monaten zu erstarren beginnt. Das *Baryum*salz dieser Säure ist harzig. Wird die Säure in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure behandelt, so bildet sich *Monochlorangelicasäureäthylester*; die entsprechende Säure schmilzt, aus Benzol krystallisirt, bei 103 bis 104°; dieselbe ist in Wasser löslich. — Das von Fuchs und Pinner früher beschriebene (1) *Monochloracetanilid* erwies sich in der That als Gemenge von Acetanilid und Dichloracetanilid. — Ferner macht Pinner darauf aufmerksam, dafs die als *Dichloracetylguanidin* (2) beschriebene Verbindung auch *Dichlorimidoäthylharnstoff* $CO(NH_2).NH.C(NH)CHCl_2$ sein könne.

Nach M. Simpson (3) vereinigen sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° *Acetylchlorid* und *Valeraldehyd* zu einer bei 118 bis 128° siedenden Flüssigkeit der Zusammensetzung $C_5H_{10}OC_2H_3OCl$, die bei 17° das spec. Gewicht 0,987 hat; mit Wasser zersetzt sich dieselbe nach und nach in Essigsäure, Salzsäure und Valeraldehyd. Die daneben entstehende, über 300° siedende Verbindung wurde eingehender nicht untersucht.

Ch. A. Bell (4) theilt Untersuchungen über das *Pyrrol* (5) und seine Derivate und das Verhalten des *Aethylpyrrols* verschiedenen Reagentien gegenüber mit. Diese Base $C_4H_4N(C_2H_5)$ erhielt Er aus Pyrrolkalium (aus Pyrrol und metallischem Kalium dargestellt) durch Behandeln mit Aethyljodid und fractionirtes Destilliren des Productes; bei 131° geht das gebildete Aethylpyrrol über. Beim längeren Kochen mit Salzsäure löst sich die Base auf, eine tief rothe Lösung bildend. *Ammoniak* fällt daraus ein amorphes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Pulver von hellbrauner bis schwarzer Farbe, dem Bell die Formel $C_{18}H_{24}N_2O_2$ giebt. Nebenbei entsteht *Aethylamin*. Der Körper

(1) JB. f. 1877, 606. — (2) JB. f. 1877, 606. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 27, 120. — (4) Ber. 1878, 1810. — (5) JB. f. 1877, 489.

schmilzt bei 165 bis 170° und ist in Salpetersäure unlöslich. Das *salzs. Salz* bildet blutrothe amorphe Blättchen. Aethylpyrrol in Chloroform oder wasserfreiem Aether mit Brom versetzt liefert einen in Wasser unlöslichen, bei 90° schmelzenden *Körper* $C_4Br_4NC_2H_5$, der aus kochendem Alkohol in glänzenden farblosen Nadeln krystallisirt, die sich über 100° zersetzen. — *Diäthylcarbopyrrolamid* $C_4H_3N(C_2H_5)CONHC_2H_5$ liefert mit *Brom*wasser zwei Körper, einen löslichen und einen unlöslichen. Der letztere $C_9H_{11}Br_3N_2O$ bildet zarte, seideglänzende Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich sind und bei 120 bis 121° schmelzen. Der lösliche $C_9H_{12}Br_2N_2O_3$ bildet harte, durchsichtige, bei 197° schmelzende Krystalle, die sich in Alkalien lösen und durch Säuren ausgefällt werden. Beim Kochen mit Alkalien wird er zersetzt. — Auch aus *Dimethylcarbopyrrolamid* erhielt Er mit *Brom*wasser zwei Körper, von denen der eine bei 204 bis 205° schmilzt und die Zusammensetzung $C_7H_8Br_2N_2O_3$ besitzt.

V. Meyer (1) fand mit Hülfe der Stenhouse'schen Reaction (2) in einem 99 bis 100procentigen, anscheinend tadellosen käuflichen *Eisessig Furfurol.*

Aromatische Aldehyde.

Nach F. Landolph (3) vereinigen sich *Fluorbor* und *Benzaldehyd* bei der Siedetemperatur des letzteren zu gleichen Molekülen und bilden eine in glänzenden, anscheinend hexagonalen Nadeln krystallisirende, unzersetzt flüchtige Verbindung, die bei 24 stündigem Erhitzen auf 250° in Fluorbor, Acetylen, Kohlensäure, Kohlenoxyd und eine schwarze Masse sich zersetzt, welch letzterer durch heifses Wasser Benzoësäure und Borsäure entzogen wird.

(1) Ber. 1878, 1870. — (2) JB. f. 1870, 763. — (3) Compt. rend. 86, 671; vgl. diesen Bericht S. 320.

C. L. Jackson und J. H. White (1) stellten *Parachlorbenzaldehyd* aus *Parachlorbenzylbromid* (vgl. S. 418) (10 Thl.), Bleinitrat (14 Thl.) und Wasser (100 Thl.) dar. Der durch Natriumdisulfid gereinigte Aldehyd bildet keine Flüssigkeit, wie Beilstein und Kuhlberg angaben (2), sondern weifse, nach Bittermandelöl riechende Platten, die bei 47,5° schmelzen, in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig leicht, in Wasser schwieriger löslich sind und welche durch Kaliumpermanganat schnell, durch Sauerstoff langsamer in Parachlorbenzoësäure übergeführt werden. Die Verbindung mit Natriumdisulfit ist krystallinisch und schwer löslich. — *Parabrombenzaldehyd* schmilzt bei 57°, *Parajodbenzaldehyd* bei 73°; beide gleichen im Uebrigen der Chlorverbindung. — Die entsprechenden Thialdehyde sind weifse Firnisse.

P. Jannasch und Chr. Rump (3) fanden *Vanillin* in der Siambenzoë; zu seiner Gewinnung wird das Harz (2 Thl.) fein vertheilt, mit Kalkhydrat (1 Thl.) zu einem Brei angerührt und darauf mit 12 Thl. siedenden Wassers unter beständigem Umrühren versetzt. Die von der Benzoësäure getrennten angesäuerten Lösungen geben an Aether, neben Benzoësäure, Vanillin und nicht unbeträchtliche Mengen einer in Alkalien mit gelber Farbe löslichen Verbindung ab. Durch saures schwefligs. Natron wird das Vanillin, welches schon vor dem Reinigungsprocefs bei 81° schmilzt, gereinigt; besonders schön krystallisirt es aus Petroleumäther vom Siedepunkt 90°.

Die *Derivate* des *p-Homosalicylaldehyds*, welcher eine besondere Reactionsfähigkeit besitzt, untersuchte C. Schotten (4) genauer. Durch mehrtägiges Behandeln des Aldehyds mit *Natriumamalgam* geht derselbe in *p-Homosaligenin* $C_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[4]}CH_2OH_{[2]}$ über, welches aus Wasser in farblosen, glänzenden, rhomboïdischen Blättchen krystallisirt, sich leicht in Aether und Alkohol löst, bei 105° schmilzt, jedoch schon bei 100° entweder Wasser abgiebt oder subli-

(1) Ber. 1878, 1042. — (2) JB. f. 1867, 671. — (3) Ber. 1878, 1634. — (4) Ber. 1878, 784; vgl. Tiemann und Schotten, diesen JB. S. 572.

mirt. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich braunroth, mit Eisenchlorid tiefblau, durch verdünnnte Schwefelsäure wird es zersetzt. — Beim Neutralisiren der Reductionsflüssigkeit scheidet sich ein schwer löslicher Körper aus, der bei 200 bis 205° schmilzt und dabei in *homosalicylige Säure* übergeht. — *Methyl-p-homosalicylaldehyd* $C_6H_3(OCH_3)_{[1]}(CH_3)_{[4]}CHO_{[2]}$ siedet bei 254°, besitzt einen schwachen kreosotähnlichen Geruch, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und giebt weder mit Eisenchlorid noch mit Natronlauge eine Reaction. — *Acet-p-homosalicylaldehyd* $C_6H_3(OC_2H_3O)_{[1]}(CH_3)_{[4]}(CHO)_{[2]}$, aus dem kanariengelben Kaliumsalze des Parahomoaldehyds und Essigsäureanhydrid erhalten, schmilzt bei 57°, ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, färbt Eisenchlorid nicht, löst sich in Aether und heißem verdünntem Alkohol und krystallisirt aus letzterem in langen seideglänzenden Nadeln. Mit Natriumdisulfit vereinigt er sich zu einer schwer löslichen Verbindung; durch heißes Wasser wird er langsam, durch Natronlauge leicht zerlegt. — *Essigsäureacet-p-homosalicylaldehyd*

$$C_6H_3(OC_2H_3O)_{[1]}(CH_3)_{[4]}\left(CH_{[2]}\begin{cases}C_2H_3O_2\\C_2H_3O_2\end{cases}\right),$$

aus der vorigen Verbindung oder aus dem Parahomoaldehyd mit Essigsäureanhydrid erhalten, krystallisirt aus Aether oder Alkohol in zugespitzten prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 94°. Durch Wasser und Natronlauge wird diese Verbindung schnell zerlegt, durch Schütteln ihrer ätherischen Lösung mit Disulfitsolution wird sie von Homoparaaldehyd vollständig gereinigt. — Beim Erhitzen von *p-Homosalicylaldehyd* mit *Natriumacetat* und *Essigsäureanhydrid* scheinen sich neben der zuletzt beschriebenen Verbindung *Cumarin* und *Orthocumarsäure* zu bilden. — *o-Nitro-p-homosalicylaldehyd*

$$C_6H_2(OH)_{[1]}(NO_2)_{[2]}(CH_3)_{[4]}(CHO)_{[6]},$$

durch Erwärmen des Aldehyds mit concentrirter Salpetersäure oder durch Lösen desselben in kalter concentrirter Schwefelsäure und Eintragen von Salpetersäure erhalten, krystallisirt in hellgelben, bei 141° schmelzenden, bei höherer Temperatur subli-

mirbaren Nadeln, die sich wenig in Wasser, leicht in heifsem verdünntem Alkohol lösen. Dieser Nitroaldehyd verbindet sich mit Alkalidisulfiten, löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, färbt Eisenchlorid schwach violett und giebt in neutraler Lösung ein rothes *Silbersalz*. — *o-Nitro-o-homo-p-oxybenzaldehyd* $C_6H_2(OH)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(NO_2)_{[6]}(CHO)_{[4]}$ krystallisirt in feinen, gelblich-weifsen Tafeln, die bei 152° schmelzen und sublimiren. Er verbindet sich mit Alkalidisulfit, giebt mit Eisenchlorid keine Reaction, ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig und löst sich nur schwer in Wasser, leicht in heifsem Weingeist. Sein *Kaliumsalz* krystallisirt in langen feinen Nadeln.

J. Hessert (1) giebt neue Constitutionsformeln für den sogenannten *Phtalaldehyd* und dessen Derivate (2), da sich herausgestellt hat, dafs die von Kolbe und Wischin (3) beschriebene Verbindung des Phtalaldehyds mit Natriumdisulfit nicht existirt, sondern dafs nach Kolbe und Wischins Vorschrift nur Phtalaldehyd selbst erhalten wird. In Folge dessen heifst jetzt die in Rede stehende Verbindung *Phtalid* und besitzt die Constitution $C_6H_4{\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}}{>}O$; aus der *Phtalaldehydsäure* wird *Benzol-o-alkoholsäure* $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\COOH\end{cases}$ und die aus Anilin und Phtalid entstehende Verbindung, aus welcher durch Oxydation *Phtalitanil* $C_6H_4{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}}{>}NC_6H_5$ oder Phtalanilsäure sich bildet, hat nun folgende Structur: $C_6H_4{\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}}{>}NC_6H_5$. Dem *Hydrophtalid*, einem syrupartigen Körper, der durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Phtalid (in saurer Lösung) sich erhalten läfst, kommt unzweifelhaft die nachstehende Formel zu: $C_6H_4{\begin{matrix}CH_2\\CH(OH)\end{matrix}}{>}O$. Durch Erwärmen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor wird Phtalid zu *Orthotoluylsäure* reducirt. — Löst man *Mekonin* (4) in Barytwasser und

(1) Ber. 1878, 237. — (2) JB. f. 1877, 621. — (3) JB. f. 1866, 413. — (4) JB. f. 1876, 806, 810.

verdampft nach Entfernung des überschüssigen Baryts die Lösung bis zur Trockne, so hinterbleibt gummiartiges *mekonins. Baryum* $[C_6H_2(OCH_3)_2(CH_2OH)CO_2]_2Ba$. Mit Silbernitrat und Kupferchlorid giebt die concentrirte Lösung dieses Salzes Niederschläge, welche sich beim Erhitzen unter Bildung von freiem Mekonin zersetzen.

Ketone.

F. Urech (1) giebt der bei Einwirkung von *Salzsäure, Cyankalium* und *Thiocyankalium* auf *Aceton* (2) entstehenden Verbindung die Formel $C_5H_7NO_2S$. Dieselbe krystallisirt aus Aether, Alkohol oder Wasser in stabförmigen Nadeln, die bei 152° schmelzen. Diese Substanz ist sublimirbar; beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° zerfällt sie in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und *Acetonsäure* (3); mit Oxyden oder Salzen schwerer Metalle erwärmt, wird sie entschwefelt und es entsteht ein bei 73° schmelzender Körper, der aus Wasser in glasglänzenden Prismen krystallisirt und die Zusammensetzung $C_5H_7NO_3$ besitzt. Diese Verbindung sowohl als auch die ursprüngliche vereinigt sich mit Argentonitrat in verschiedenen Verhältnissen; ein Salz $C_5H_6AgNO_2S$ bildet zu Flocken vereinigte Nädelchen.

O. Völkel (4) fand, daſs bei Entjodung von symmetrischem *Dijodaceton* sich nicht Acroleïn bildet (5). Dijodaceton wurde in folgender Weise erhalten. Zwei Theile Dreifach-Chlorjod wurden in 1 l Wasser gelöst, darauf wurde 1 Thl. mit dem 20 fachen Volumen Wasser verdünntes Aceton eingetragen und die Lösung bis zur beginnenden Trübung erwärmt. Das Oel, welches sich nach einiger Zeit abscheidet und welches furchtbar

(1) Ber. 1878, 467. — (2) JB. f. 1873, 480. — (3) JB. f. 1867, 459. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 61. — (5) JB. f. 1867, 398.

stechend riecht, setzt an der Luft bei mehrwöchentlichem Stehen Krystalle von Dijodaceton ab; durch Ausziehen der ursprünglichen Lösung mit Aether werden neue Mengen desselben Oeles erhalten. Durch Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gereinigt, krystallisirt Dijodaceton in feinen weifsen Nadeln, die bei 61 bis 62° schmelzen, bei 120° sich zersetzen und die sich leicht in Aether, Aceton und Benzol, schwieriger in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und fetten Alkoholen lösen. An der Luft ist es bei mittlerer Temperatur nur wenig flüchtig; die Dämpfe wirken stark reizend auf die Schleimhäute der Augen und der Nase; die Haut wird von Dijodaceton stark angegriffen. Selbst im Dunkeln zersetzt sich Dijodaceton unter Abscheidung von Jod. In Wasser ist dieses Aceton nur wenig löslich; seine Bildung verläuft nach folgender Gleichung:

$$3\,JCl_3 + 4\,C_3H_6O = JCl + 5\,HCl + C_3H_4J_2O + 3\,C_3H_5ClO.$$

Das *Monochloraceton* wird bei der Destillation des oben erwähnten Oeles erhalten. — Durch Einwirkung von Dijodaceton auf Chlor- resp. Bromsilber wurde *Dichloraceton* (Schmelzpunkt 42 bis 43°) resp. *Dibromaceton* (Schmelzpunkt 66°) gebildet. Durch Zink und Essigsäure wird Dijodaceton in Aceton, durch Chromsäure in Essigsäure, Kohlensäure, Jod und harzige Substanzen verwandelt. Aetzende Alkalien, Ammoniak, kohlensaure Alkalien und Natriumamalgam zersetzen das Dijodaceton. — Cyansilber und Wasser wirken ebenfalls schnell auf das Dijodaceton ein; mit wässerigem Silberoxyd gekocht liefert letzteres neben Essigsäure eine *Säure*, welche Silberoxyd reducirt und mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein scheint, die aber nicht mit Acrylsäure identisch ist; mit Quecksilberoxyd entsteht unter gleichen Bedingungen Essigsäure. Beim Erwärmen von Dijodaceton mit Quecksilberjodür und Wasser entstehen Quecksilberoxyjodide, Aceton und in geringer Menge *Monojodaceton*, welches acroleïnartig riecht; aufserdem Jodwasserstoff, Essigsäure und wahrscheinlich Ameisensäure.

Ditscheiner und auch Friedländer (1) mafsen das

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 103.

Pentabromaceton. Dasselbe krystallisirt rhombisch : a : b : c = 0,6979 : 1 : 0,6864 (Mittel aus beiden Angaben). Beobachtete Flächen : ∞P̆2 (120) ; P (111); ∞P̆∞ (010). Berechnet : (111) : (1$\bar{2}$0) = 63°50′; (120) : (010) = 35°37′; (120) : ($\bar{1}$20) = 71°14. Die optische Achsenebene ist (010); deutliche Spaltbarkeit ist nicht vorhanden.

J. Crow (1) erhielt beim Behandeln einer ätherischen Lösung von *Allylaceton* mit *Natrium Allylisopropylalkohol* $C_6H_{12}O$. Dieser siedet bei 138 bis 139°, besitzt bei 16,2° ein spec. Gewicht von 0,842 (mit Wasser von 17,5° verglichen) und giebt ein *Acetat* $C_6H_{11}OC_2H_3O$, welches bei 147 bis 149° siedet. Das *Bromadditionsproduct* $C_6H_{12}OBr_2$ ist eine undestillirbare, hellbraune, ölige Flüssigkeit; durch Erhitzen mit Sodalösung entsteht wahrscheinlich daraus das mit Wasserdämpfen flüchtige *Monobromallylisopropylglycol* $C_6H_{11}Br(OH)_2$.

E. Bourgoin (2) erhielt *Dibrenzweinsäureketon* $C_8H_{12}O_2$, als Er die empireumatischen leichten Oele, die bei der Destillation der Weinsäure sich bilden, fractionirte. Die Ausbeute ist allerdings eine höchst geringe. Das Keton siedet gegen 230°, besitzt bei 279° die Dichte 5,7, obiger Formel ziemlich entsprechend, und scheint nach folgender Gleichung aus *Brenzweinsäure* entstanden zu sein :

$$2\,C_5H_8O_4 = C_8H_{12}O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Es ist ein neutraler, in Wasser sehr wenig löslicher Körper. Durch Kalilauge wird dieses Keton nicht, lebhaft dagegen von Chromsäure und Brom angegriffen; mit Disulfiten scheint es sich nicht zu verbinden.

Aus *Acetophenon* und *Ammoniumsulfhydrat* entsteht nach C. Engler (3) neben anderen Producten *Thioacetophenon.* Dasselbe siedet über 200° und mufs durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Hierbei bleiben schmierige in Alkohol unlösliche Substanzen zurück. Das Thioketon bildet farblose Blättchen oder Nadeln, welche sich nicht in Wasser,

(1) Chem. Soc. J. 1878, 1, 53. — (2) Compt. rend. 86, 674; Bull. soc. chim. [2] 29, 309. — (3) Ber. 1878, 930.

leicht in Aether, Chloroform und Benzol lösen und deren Schmelzpunkt bei 119,5° liegt. Die Einwirkung von Kaliumsulfid und von Kaliumsulfhydrat auf *Acetophenonchlorid* verläuft in complicirterer Weise. — Engler bestägt die Versuche von Hunnius (1) über das *Bromacetophenon*. Mit Ammoniak entsteht aus demselben das Städel'sche *Isoïndol* (2), mit Anilin wahrscheinlich die Verbindung $C_6H_5COCH_2NHC_6H_5$. — *Amidoacetophenon* (3) bildet kurze, gelbliche, pyramidale Krystalle, die bei 92 bis 93° schmelzen, bei stärkerem Erwärmen sich zersetzen und welche in Alkohol und Aether leichtlöslich sind. Das *Chlorhydrat* dissociirt beim Behandeln mit viel Wasser. — Nach Rummel (3) wird das bei 140° schmelzende *Nitroacetophenon* durch Chromsäure zu *m-Nitrobenzoësäure* oxydirt; ebenso das flüssige *Nitroacetophenon*, welches hiernach eine einheitliche Substanz nicht zu sein scheint. — Aus dem syrupösen *Amidoacetophenon* konnte durch Wasser entziehende Mittel Indol nicht erhalten werden. — Den Einwürfen Buchka's (4) gegenüber hält Engler die früher (5) über die *Reduction* von *Acetophenon* gemachten Angaben aufrecht; Buchka (6) thut Seinerseits dasselbe und führt noch an, daſs der bei jener Reduction entstehende pinakonartige Körper selbst bei wochenlanger Behandlung mit Natriumamalgam unverändert bleibe und daſs Er auch beim Arbeiten nach Engler und Emmerling's Vorschrift (5) nie *Aethylbenzolalkohol* erhalten habe.

W. Städel (7) veröffentlicht ausführlicher die zum Theil schon früher mitgetheilten Untersuchungen über *Benzophenon* (8). — Beim Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub bilden sich neben *Diphenylmethan* auch *Tetraphenyläthan* (Schmelzp. 207°) und *Tetraphenyläthylen* (Schmelzp. 221°) (9).

(1) JB. f. 1877, 628. — (2) JB. f. 1877, 631. — (3) JB. f. 1877, 629, 631; Amidoaceton wurde schon 1878 von Rummel untersucht. Inauguraldissertation. Halle 1878. — (4) JB. f. 1877, 631; Ber. 1877, 1714. — (5) JB. f. 1871, 462, 534; JB. f. 1874, 388. — (6) Ber. 1878, 1550. — (7) Ann. Chem. **194**, 307. — (8) JB. f. 1878, 493; f. 1874, 584. — (9) JB. f. 1875, 290; f. 1876, 480; f. 1870, 560; f. 1872, 378, 468.

W. Städel und Fr. Gail (1) stellten durch Oxydation von *Dioxydiphenylmethanbenzoyläther* mit Chromsäure den bei 181 bei 182° schmelzenden *Dioxydiphenylketonbenzoyläther* $CO(C_6H_4OC_7H_5O)_2$ dar, welcher weifse glänzende, in Eisessig und heifsem Benzol leicht, in Aether und Alkohol schwer lösliche Blättchen bildet und aus dem durch alkoholisches Kali *Dioxydiphenylketon* gewonnen werden kann. Dieses schmilzt bei 210°, löst sich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether, Eisessig und kohlensaurem Natron und bildet, wahrscheinlich monokline, Blättchen oder Nadeln. — *Dioxydiphenylketonessigäther* schmilzt bei 152°. — Aus *Dioxydiphenylketon* konnte durch Aethyljodid und Kaliumalkoholat neben dem von Beck beschriebenen (2) *Dioxydiphenylketonäthyläther* ein bei 146 bis 147° schmelzender Körper erhalten werden, der sich in Alkohol und Natronlauge löste.

W. Städel und H. Prätorius (3) veröffentlichten ausführlicher Ihre (4) Untersuchungen über die *Nitrirung* des *Benzophenons* und *Diphenylmethans*. Bei der Oxydation von letzterem mit Salpetersäure von 1,4 bis 1,5 spec. Gewicht entstehen das bei 183° schmelzende *Dinitrodiphenylmethan*, welches durch Chromsäure in *α-Dinitrobenzophenon* vom Schmelzpunkt 189° übergeführt wird, ferner Benzophenon und ein neues *(Iso-)Dinitrodiphenylmethan*, das bei 118° schmilzt, aus Benzol in derben prismatischen Krystallen krystallisirt und bei der Oxydation *γ-Dinitrobenzophenon* vom Schmelzpunkt 196° lieferte. Entgegen den Angaben Doer's (5) waren andere Nitroproducte bei erwähnter Reaction nicht entstanden. Das von Doer beschriebene *Isodinitrodiphenylmethan* ist ein Gemisch der beiden Dinitrodiphenylmethane vom Schmelzpunkt 118 und 183°. — *β-Dinitrobenzophenon*, welches bei 148 bis 149° schmilzt und bei der Nitrirung von Benzophenon hauptsächlich entsteht, ging bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in das von Chancel

(1) Ber. 1878, 746; Ann. Chem. **194**, 334. — (2) JB. f. 1877, 585. — (3) Ann. Chem. **194**, 338; Ber. 1878, 744. — (4) JB. f. 1877, 632. — (5) JB. f. 1872, 372, 468.

als *Flavin* beschriebene *Diamidobenzophenon* über (1), welches bei 165° schmilzt, dessen *Zinnchlorür*doppelverbindung $C_{13}H_8(NH_2)_2O$, 2 HCl, 2 $SnCl_2$ in scharfkantigen Blättchen krystallisirt und aus welchem eine bei 226,5° schmelzende *Acetyl*verbindung $C_{13}H_8(NHC_2H_3O)_2O$ sich darstellen läßt. Ein zweites *Diamidobenzophenon* wurde von W. Städel und E. Sauer (2) dargestellt durch Reduction von *α-Dinitrobenzophenon*. Aus ihrem Chlorhydrat wird durch Ammoniak die Base in Nadeln oder als amorpher, rasch krystallinisch werdender Niederschlag ausgeschieden; bei langsamem Verdunsten ihrer wässerigen Lösung krystallisirt sie in flächenreichen Krystallen. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich. Ihr *Chlorhydrat* bildet große dicke Tafeln, aus deren concentrirter Lösung durch Wasser wahrscheinlich ein basisches Salz abgeschieden wird. Das *Zinndoppelsalz* $C_{13}H_8(NH_2)_2O$, 2 HCl, 2 $SnCl_2$ bildet schwach gelblich gefärbte Krystalle. — Aus dem Chlorhydrat wurde mittelst Kaliumnitrit dasselbe *Dioxybenzophenon* erhalten, welches von Gail, Liebermann, Baeyer und Burckhardt auf andere Weise dargestellt wurde (vgl. S. 629 und unten). Bei Anwendung von Zink und Salzsäure verläuft die Reduction von Dinitrobenzophenon in noch nicht aufgeklärter Weise. — Im geschmolzenen Zustande ist Benzophenon fähig, sowohl Dinitrodiphenylmethan als auch Dinitrobenzophenon aufzunehmen und mit diesen allerdings sehr unbeständig schmelzende Krystallnadeln zu bilden.

Nach A. Baeyer und J. Burckhardt (3) entsteht beim Schmelzen von *Phenolphtaleïn* (1 Thl.) mit *Kali* (4 Thl.) nicht *Phtaleïnhydrat* (4), sondern nach folgender Gleichung *Dioxybenzophenon* und zwar in theoretischer Menge (man unterbricht die Operation, wenn die Masse nur noch schwach roth ist):

$$C_6H_4(COC_6H_4OH)_2 + H_2O = C_6H_5CO_2H + (C_6H_4OH)_2CO.$$

Säuren scheiden aus der Schmelze die neue Verbindung ab, welche durch Kochen mit Wasser von Benzoësäure getrennt

(1) JB. f. 1847 u. 1848, 666. — (2) Ber. 1878, 1747. — (3) Ber. 1878, 1299; vgl. diesen Bericht: Caro u. Gräbe, Rosolsäuren S. 595. — (4) JB. f. 1876, 434.

wird. Sie schmilzt bei 206° und destillirt ohne Zersetzung. In Alkalien ist die Substanz löslich; die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Dioxybenzophenon zerfällt bei starkem Erhitzen mit Kali in Kohlensäure und Phenol; mit Essigsäureanhydrid behandelt giebt es eine bei 148° schmelzende *Diacetylverbindung*; durch Brom wird es in ein *Tetrabromid* übergeführt, welches in farblosen Nadeln, kurzen Prismen oder körnigen Krystallen erhalten wird, bei 213 bis 214° schmilzt und unzersetzt destillirt. Durch Natronlauge und Zinkstaub wird ein sehr unbeständiges Reductionsproduct, wohl ein *Dioxybenzhydrol* erhalten, dessen rothes harziges Condensationsproduct sich mit blauvioletter Farbe in Alkalien löst. — Das beschriebene Dioxybenzophenon ist mit dem von Gail dargestellten (1) und mit dem von Caro und Gräbe aus Aurin erhaltenen identisch (2). Dasselbe *Dioxybenzophenon* bildet sich auch nach C. Liebermann (3) beim Erhitzen von *Pararosanilin* und von *Rosanilin* mit *Wasser* auf 270° (4). — Durch Zusammenreiben von *p-Oxybenzaldehyd* (2 Thl.), *Phenol* (3 Thl.) und concentrirter *Schwefelsäure* (4 Thl.) unter guter Kühlung erhielt Liebermann einen wahrscheinlich mit dem von Kolbe und Schmitt aus Phenol und Oxalsäure dargestellten isomeren *Phenolfarbstoff*.

R. Anschütz (5) erhielt beim Erhitzen von *Anthrachinon* mit der zwanzigfachen Menge Aetzkalk neben *Diphenyl*, *Anthracen* und *Fluoren* als Hauptproduct *Diphenylenketon*. Er macht darauf aufmerksam, daſs letzteres auch nach Behr's Versuchen beim Erhitzen von *benzoës. Baryum* entsteht (6). Auf Betrachtungen über ein „Gesetz der *Pyrocondensation*“, welches wie folgt formulirt ist: „Pyrocondensationen von Phenyl-Phenylderivaten zu Phenylen-Phenylenderivaten finden immer so statt, daſs die den Phenylenrest zusammenhaltenden Atome oder

(1) Dieser BJ.: Dioxydiphenylmethan S. 629. — (2) Ber. 1878, 1299; vgl. diesen BJ.: Caro u. Gräbe, Rosolsäuren S. 595. — (3) Ber. 1878, 1434. — (4) JB. f. 1878, 719; vgl. über Dioxybenzophenon auch Städel und Sauer, diesen Bericht, S. 630. — (5) Ber. 1878, 1218. — (6) JB. f. 1872, 470.

Atomgruppen zu der Bindungsstelle der Phenylenreste die Diorthostellung einnehmen" mufs verwiesen werden.

E. Ador und A. Rilliet (1) erhielten *Xylylketon*, indem Sie *Chlorkohlenoxyd* in *Xylol*, welches auf — 15° abgekühlt war, leiteten und dann allmählich *Chloraluminium* zu dem Gemisch fügten (2). Bei — 60° wird das Keton, welches bei 340° siedet, noch nicht fest; beim Verseifen mit Kali entsteht aus ihm eine *Dimethylbenzoësäure* und aus dieser durch Oxydation *Methylbenzoldicarbonsäure* neben *Benzoltricarbonsäure*. Bei längerem Sieden verliert das Keton Wasser und es bildet sich ein *Kohlenwasserstoff* $C_{17}H_{16}$. — Aehnlich verhält sich *Tolylketon*, doch geht dieses schwieriger in einen Kohlenwasserstoff über.

Nach O. Döbner und W. Stackmann (3) wirken *Benzoylchlorid* (2 Mol.) und *Resorcindibenzoat* (1 Mol.) bei Anwesenheit von trocknem Chlorzink unter Bildung der Benzoyläther von *Benzoresorcin* $C_6H_5COC_6H_3(OH)_2$ und von *Dibenzoresorcin* $(C_6H_5CO)_2C_6H_2(OH)_2$ aufeinander ein. Die Reaction mufs bei 100 bis 120° ausgeführt werden und nimmt längere Zeit in Anspruch; Chlorzink wird nach und nach zugefügt und zwar immer, sobald die Salzsäureentwicklung aufhört. Nach dem Auskochen mit Wasser verseift man das krystallinisch erstarrte Product mit alkoholischem Kali und fällt, nachdem der Alkohol vertrieben wurde, durch Kohlensäure die Oxyketone aus der Lösung. Die ersten Portionen bestehen wesentlich aus mit Harz verunreinigtem Dibenzoresorcin; durch successives Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und Alkohol müssen dieselben gereinigt werden. Durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol lassen sich die Oxyketone leicht von einander trennen. — *Benzoresorcin*, isomer mit *Dioxybenzophenon* (Seite 630), ist in Alkohol, Aether und Eisessig leicht, in Benzol und heifsem Wasser schwerer löslich. Durch Eingiefsen von heifsem Wasser in seine alkoholische Lösung krystallisirt es in langen spiefsigen Blättern; aus Benzol wird es in gelblichen Nadelbüscheln erhalten.

(1) Ber. 1878, 399. — (2) JB. f. 1877, 625. — (3) Ber. 1878, 2268.

Es schmilzt bei 144°, löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; auch in Ammoniak ist es löslich; seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. — *Benzoresorcindibenzoat* $C_6H_5COC_6H_3(O.C_7H_5O)_2$ schmilzt bei 141°; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig; aus Eisessig-Alkohol krystallisirt es in farblosen großen Prismen. In kalten Alkalien ist es unlöslich. — *Dibenzoresorcin*, isomer mit *Phenolphtaleïn*, bildet sich vorwiegend, wenn die Reaction bei höherer Temperatur verläuft. Es schmilzt bei 149°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol und auch in Alkalien; mit alkalischen Erden bildet es schwer lösliche Salze; durch Eisenchlorid wird seine alkoholische Lösung blutroth gefärbt. — *Dibenzoresorcindibenzoat* bildet lange seideglänzende Nadeln, welche bei 151° schmelzen und in Alkalien unlöslich sind. — *Dibenzoresorcindiacetat* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 150°; in Wasser ist es schwer, in heißem Alkohol, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es leicht löslich. Durch alkoholisches Kali wird es schnell verseift. — Durch Reduction werden aus diesen Oxyketonen secundäre Alkohole erhalten. — *Resorcindibenzoat* schmilzt bei 117°. — *Phenolacetat* liefert beim Erhitzen mit *Benzoylchlorid* und *Chlorzink* glatt *Phenolbenzoat.* — *Benzophenol* (1) giebt bei der Destillation mit Zinkstaub wesentlich *Diphenylmethan* neben Benzol und anderen Producten. — Isomere Benzophenole entstehen bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenol nicht.

Golubeff (2) erhielt beim Nitriren gut abgekühlten *Desoxybenzoïns* mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,475 zwei Nitroverbindungen. Die eine, *Mononitrodesoxybenzoïn* $C_{14}H_{11}O(NO_2)$ schmilzt bei 140 bis 142, löst sich nicht in Aether und läßt sich zu *Amidodesoxybenzoïn* $C_{14}H_{11}O(NH_2)$ reduciren, welches bei 95 bis 96° schmilzt. Die zweite, *Dinitrodesoxybenzoïn* $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$ schmilzt

(1) Abkürzung für *Benzoylphenol;* vgl. JB. f. 1876, 458; f. 1877, 588. — (2) Ber. 1878, 1939 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 30, 585 (Corresp.).

gegen 120°, löst sich in Aether und liefert bei der Reduction eine krystallisirende Verbindung.

W. Thörner und Th. Zincke (1) haben Ihre (2) Untersuchungen über *Pinakone* und *Pinakoline* fortgesetzt. Das in der vorigen Mittheilung schon erwähnte Pinakolin $C_{26}H_{20}O$, jetzt *β-Benzpinakolin* genannt, entsteht auch direct aus Benzophenon durch 16 bis 20 stündiges Kochen der alkoholischen Lösung desselben mit Zink und Salzsäure. Wird die Reaction zu früh unterbrochen, oder in verdünnter Lösung gearbeitet, so entsteht als Zwischenproduct das gleich zusammengesetzte *α-Benzpinakolin*. Dem bei 178 bis 179° schmelzenden *β-Benzpinakolin* kommt die Constitution $(C_6H_5)_3C\text{-}CO\text{-}C_6H_5$ gemäfs seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel und Natronkalk zu. Bei der Behandlung mit Chromsäure in Eisessig liefert es *Benzoësäure*, *Triphenylcarbinol* (3) und (aus letzterem) Benzophenon. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf etwa 300° wird es in *Benzoësäure* und *Triphenylmethan* übergeführt :

$$(C_6H_5)_3 . C . CO . C_6H_5 + NaOH = (C_6H_5)_3CH + C_6H_5COONa.$$

Mit Jodwasserstoff und Phosphor geht es in einen *Kohlenwasserstoff* $C_{26}H_{22}$ von der Constitution $(C_6H_5)_3C\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$ über. Dieser Kohlenwasserstoff ist in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ziemlich löslich, weniger leicht in heifsem Alkohol oder heifser Essigsäure, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Aus einer Lösung in Benzol krystallisirt er in schönen glasglänzenden rhombischen Täfelchen, welche beim Liegen an der Luft rasch undurchsichtig werden und zu feinem Pulver zerfallen. Aus heifsem Alkohol werden prachtvolle lange weifse Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt dieser liegt bei 205 bis 206°; in hoher Temperatur sublimirt der Kohlenwasserstoff und bildet ein aus flachen glänzenden Nädelchen bestehendes Sublimat. Nach Thörner und Zincke ist derselbe identisch mit dem als symmetrisch angenommenen *Tetraphenyläthan* :

$$(C_6H_5)_2\text{-}CH\text{-}CH\text{-}(C_6H_5)_2$$

(1) Ber. 1878, 65, 1396. — (2) JB. f. 1877, 635. — (3) Hemilian, JB. f. 1874, 442.

von Gräbe (1), Städel (2) und Zagoumeny (3). Das *α-Benzpinakolin* entsteht in gröfserer Menge neben β-Pinakolin und Pinakon bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Zink in der Wärme auf eine alkoholische Lösung von Benzophenon. Zur Trennung von Pinakon erhitzt man einige Zeit auf 190 bis 200°, zieht die Spaltungsproducte des letzteren (Benzophenon und Benzhydrol) mit Ligroïn aus und krystallisirt aus heifsem Alkohol um. Das α-Pinakolin krystallisirt in büschel- oder fächerförmig vereinigten Nadeln, welche bei 204 bis 204,5° schmelzen; die Schmelze erstarrt krystallinisch. In kaltem Alkohol oder Eisessig ist es fast unlöslich, leichter löst es sich in der Wärme in diesen Lösungsmitteln, leicht in Benzol, Chloroform, Toluol und Schwefelkohlenstoff, weniger in Aether. In zugeschmolzenen Röhren auf 350° erhitzt bleibt es unverändert, von Acetylchlorid wird es leicht, von wässeriger Salzsäure bei 150°, von mit Alkohol verdünnter Schwefelsäure bei 100° in β-Pinakolin übergeführt. Durch energische Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung geht es in Benzophenon über; gleichzeitig entstehen kleine Quantitäten von Benzoësäure. Das α-Benzpinakolin ist identisch mit dem von A. Behr (4) aus Tetraphenyläthylen durch Oxydation erhaltenen *Tetraphenyläthylenoxyd* $\begin{matrix} C_6H_5\text{-}C\text{-}C_6H_5 \\ | >O \\ C_6H_5\text{-}C\text{-}C_6H_5 \end{matrix}$. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350 bis 380° entsteht daraus neben wenig Benzoësäure und Spuren von Benzophenon der Hauptsache nach ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{13}H_{10}$ (oder $C_{26}H_{20}$), der aus Alkohol oder Eisessig in gut ausgebildeten, fast farblosen Krystallen krystallisirt, die sich an der Luft oder beim Erwärmen gelb färben, bei 243 bis 244° schmelzen und beim Reiben stark elektrisch werden. In Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform ist der Kohlenwasserstoff ziemlich leicht löslich, in Aether, Ligroïn, kaltem Alkohol und kaltem Eisessig sehr wenig. Alle Lösungen zeigen auch bei sehr starker Verdünnung eine schön blaue Fluorescenz; bei Zusatz

(1) JB. f. 1875, 290. — (2) JB. f. 1876, 421. — (3) JB. f. 1876, 430; vgl. auch C. Engler, diesen JB. S. 405. — (4) JB. f. 1872, 378.

von Pikrinsäure verschwindet dieselbe, doch entsteht keine Pikrinsäureverbindung. Dieser Kohlenwasserstoff ist vielleicht das von A. Behr (1) dargestellte *Tetraphenyläthylen*. — Das *β-Tolylphenylpinakolin* (2) lieferte beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300° *Benzoësäure* und einen Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{20}$, *Ditolylphenylmethan*

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; C_6H_4\text{-}CH_3 \end{array}$$

. Derselbe ist sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, weniger leicht in Ligroïn, kaltem Alkohol und Eisessig und krystallisirt in kleinen, gut ausgebildeten, glasglänzenden Prismen oder feinen, zu Warzen vereinigten Nadeln, welche bei 55 bis 56° schmelzen.

Dieselben (3) haben auch durch Reduction des *Acetophenons* mit Zink und Salzsäure ein *Acetophenonpinakolin* $C_{16}H_{16}O$ erhalten. Dasselbe ist leicht in Benzol, Chloroform, Eisessig, Aether und heifsem, weniger in kaltem oder verdünntem Alkohol löslich und krystallisirt in schönen grofsen, wasserhellen, scheinbar rhombischen Prismen oder kurzen dicken Säulen, deren Schmelzpunkt bei 41 bis 41,5° liegt; er ist ohne Zersetzung flüchtig und siedet bei 310 bis 311° (uncorr.); von Acetylchlorid wird es nicht verändert. Beim Erhitzen mit Natronkalk liefert es *Essigsäure* und das von Goldschmidt (4), Baeyer (5) und Radziszewski (6) erhaltene unsymmetrische *Diphenyläthan* $(C_6H_5)_2$=CH-CH_3. — Oxydationsmittel führen das Pinakolin in *Diphenylmethylessigsäure* $(C_6H_5)_2=C\left\langle{CH_3 \atop COOH}\right.$ (7) über. Daneben entsteht etwas Benzophenon und Benzoësäure. Aus diesen Reactionen schliefsen Sie, dafs dem *Pinakolin* die Constitution $(C_6H_5)_2$=C(CH_3).CO-CH_3 zukommen müsse. Mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht nun hieraus ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$, der leicht in Benzol, Aether, Chloroform, Alkohol löslich ist und in durchsichtigen, wasserhellen Tafeln oder guten Prismen,

(1) JB. f. 1870, 560. — (2) JB. f. 1876, 500. — (3) Ber. 1878, 1988; vgl. Buchka, Ber. 1878, 1550. — (4) JB. f. 1873, 376. — (5) JB. f. 1874, 415. — (6) JB. f. 1874, 416. — (7) Siehe diesen JB.: Säuren.

welche bei 127,5 bis 128,5° schmelzen, krystallisirt. Dieser Kohlenwasserstoff, nach seiner Bildungsweise $(C_6H_5)_2C(CH_3)$. CH_2-CH_3, ist vielleicht identisch mit dem für symmetrisch gehaltenen *Diphenylbutan (Diphenyldimethyläthan)* von Radziszewski (1) und Engler (2).

R. Fittig und A. Schmitz (3) berichten über die Darstellung von *Phenanthrenchinon* und *Diphenylenketon* (4). Das erstere scheiden Sie aus seiner Lösung in Alkalidisulfit durch Sodalösung in zur Oxydation sehr geeignetem Zustand ab; bei der Oxydation von Phenanthrenchinon mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu *Diphensäure* empfiehlt es sich, ein starkes Kochen der Flüssigkeit zu vermeiden. Durch Chromsäure wird *Diphenylenketon* fast vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt; nur geringe Spuren von Benzoësäure fanden sich unter den Oxydationsproducten. Diphenylenketon krystallisirt aus einem Gemisch gleicher Volumen Alkohol und Wasser in rhombischen Formen, die von R. Reusch gemessen wurden [a : b : c = 1 : 1,7251 : 1,3496].

Campher und Verwandtes.

F. V. Spitzer (5) hat das aus dem bei 155° schmelzenden Campherdichlorid entstehende Terpen (6), welches Er *Camphen* nennt, näher beschrieben. Dasselbe siedet [bei 0° und 752,2 mm Barometerstand] bei 158,9 bis 159,9° (corrigirt) und schmilzt bei 57,5 bis 58,8°. Das Camphen ist sehr leicht flüchtig, löst sich in Aether, Alkohol u. s. w. leicht und besitzt bei 99,84° das spec. Gewicht 0,8345. Bei 83 bis 84° lenkt es in 100,3 mm langer Schicht die Polari-

(1) JB. f. 1873, 380. — (2) JB. f. 1874, 435. — (3) Ann. Chem. 193, 115; im Ausz. Ber. 1878, 1327. — (4) JB. f. 1872, 429, 430; f. 1873, 501, 511, 685; f. 1874, 544, 546, 665; vgl. auch JB. f. 1876, 512; f. 1877, 653. — (5) Ber. 1878, 368 u. 1815. — (6) JB. f. 1877, 379; dieser JB. S. 654.

sationsebene um 55,14° nach rechts ab. — *Camphenchlorhydrat* $C_{10}H_{16}.HCl$ schmilzt bei 150° und spaltet sich beim Erwärmen mit Wasser in Salzsäure und Camphen. — Das von Pfaundler dargestellte *Campherdichlorid* (1) lieferte beim Behandeln mit Natrium das beschriebene Camphen und ein bei 83° schmelzendes, bei 150° siedendes Camphen. — *Aethylcamphen*, aus Campherdichlorid vom Schmelzpunkt 155°, Jodäthyl und Natrium neben Camphen und einem hochsiedenden Körper erhalten (2), bildet eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die bei 197,9 bis 199° [corrigirt, 0°, 742,1 mm Barometerstand] siedet und welche bei 20° das spec. Gewicht 0,8709 hat. Bei einer Flüssigkeitssäule von 58,0 mm und bei Anwendung einer nicht ganz reinen Substanz wurde die Polarisationsebene um 3,6° nach rechts gedreht. — *Isobutylcamphen* $C_{10}H_{15}.C_4H_9$ siedet bei 228 bis 229° [corrigirt, 0°, 750,4 mm Barometerstand]. Sein spec. Gewicht ist bei 20° 0,8614, eine Flüssigkeitssäule von 58,0 mm dreht bei 20° die Polarisationsebene um 3,7° nach links. Isobutylcamphen ist sehr flüchtig; es riecht wie Terpentinöl.

W. A. Tilden (3) erhielt leicht auf die Weise *Terpin*, dafs Er ein Gemenge von 1 Vol. Salpetersäure (1,4 spec. Gewicht), 1 Vol. Methylalkohol und 2 1/2 Vol. reines Terpentinöl zunächst zwei Tage hinstellte und sodann, nachdem es in eine offene Schale gegossen war, allmählich, in einem Zeitraum von zwei zu zwei Tagen, mit kleinen Quantitäten Methylalkohol übergofs. Es ist gleichgültig dabei, ob man französisches oder amerikanisches Terpentinöl verwendet. Aus *Terpenen* von Orangen wird kein Terpin auf diese Weise gewonnen. Entgegengesetzt den früheren Beobachtern (4) hat Tilden den Siedepunkt des Terpinols (aus Terpin mittelst Salzsäure) zwischen 205 und 215° gefunden und seine quantitative Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{18}O$ resp. $C_{20}H_{36}O_2$ entsprechend. Hiernach würde dem Terpin die rationelle Formel $C_{10}H_{18}(OH)_2$ und dem Terpinol $C_{20}H_{18}=O_2=C_{10}H_{18}$

(1) JB. f. 1860, 486. — (2) JB. f. 1877, 379. — (3) Chem. Soc. J. 1878, 1, 247; Chem. News 37, 166. — (4) Wiggers, Ann. Chem. Pharm. 1, 251; List, JB. f. 1847 u. 1848, 725; Oppenheim, JB. f. 1863, 541.

zukommen. Letzteres liefert auch nach Tilden mit trocknem Chlorwasserstoff *Terpentinöldichlorhydrat* $C_{10}H_{18}Cl_2$, bei 50° schmelzende Krystalle; behandelt man dieses in der Siedehitze mit Natriumäthylat, so wird es in ein Gemenge der Körper $C_{10}H_{18}\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix}\right.$ und $C_{10}H_{18}(OC_2H_5)_2$ verwandelt. Wird eine Lösung von Terpinol in Alkohol mit Salpetersäure angesäuert, so scheidet sich daraus allmählich Terpin ab. — Terpin und Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4 und 7 bis 8 Thl. Wasser) geben nach Tilden hauptsächlich neben wenig Terpinol ein *Terpen* $C_{10}H_{16}$, welches am besten durch Kochen mit einem Gemenge von 1 Vol. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser während einiger Stunden, Fractioniren und Destilliren über Natrium gereinigt werden kann. Es siedet zwischen 176 und 178°, hat ein spec. Gewicht von 0,8526 bei 15° und ist optisch inactiv. Durch Chlorwasserstoff nnd Nitrosylchlorid (1) scheint es nicht angegriffen zu werden. In Chloroform gelöst uud mit Brom versetzt giebt es ein Dibromid, welches beim Erhitzen in *Cymol* und Bromwasserstoff sich spaltet. Es scheint mit dem Terpen aus russischem Terpentinöl (2) identisch zu sein. Bei der Oxydation liefern der in Rede stehende Kohlenwasserstoff sowohl als auch Terpinol neben anderen Körpern *p-Toluylsäure*.

F. Flawitzky (3) giebt dem Campher die Formel:

$$(CH_3)_2CH\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CHO.$$

Correspondenzen (4) über Arbeiten von Armstrong und Matthews, *Bromcampher* betreffend, und über solche von Armstrong und von Tilden betreffs der *Constitution* des *Camphers* enthalten nichts Neues und Bemerkenswerthes. Armstrong und Caskell erhielten bei der *Darstellung von Carvacrol* nach der Fleischer-Kekulé'schen Methode auch *Camphin* und *Laurol* (5).

(1) JB. f. 1877, 426. — (2) Dieser JB. S. 389. — (3) Ber. 1878, 434; Bull. soc. chim. [2] 30, 434. — (4) Ber. 1878, 150, 151 (Corresp.). — (5) JB. f. 1878, 430.

F. Wreden (1) führte gewöhnlichen *Campher* durch Erhitzen auf 190° mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1,03 in einen *flüssigen Campher* über, welcher bei 187 bis 193° siedet, bei —17° noch nicht fest wird und bei 0° das spec. Gewicht 0,913 besitzt. Dieser Campher absorbirt Sauerstoff aus der Luft und giebt beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Spiegel.

F. Landolph (2) berichtet eingehender über die Einwirkung von *Fluorbor* auf *Campher* (3). Je ein Molekül dieser Substanzen vereinigen sich zu einer in feinen prismatischen Nadeln krystallisirenden, höchst unbeständigen Verbindung, welche gegen 70° schmilzt. Beim Erhitzen dieser Verbindung in der früher angegebenen Weise bilden sich neben *Cymol* bei 310 bis 320° siedende *polymere Cymole*, eine bei 80 bis 90° siedende Verbindung C_6H_{10} (?), welche mit dem gewöhnlichen *Hexylen* identisch sein soll, ein *Kohlenwasserstoff* C_7H_{12}, der zwischen 120 und 130° siedet, ferner Propylen, Aethylen und Kohlenoxyd.

J. Kachler (4) setzte Seine (5) Untersuchungen über die Säuren fort, welche neben Camphersäure bei der *Oxydation* des *Camphers* entstehen. Werden die Mutterlaugen der Camphersäure, aus denen auch beim Abkühlen diese Säure nicht mehr krystallisiren darf, so lange erhitzt, als noch rothe Dämpfe entweichen, so erhält man eine terpentinartige Masse, welche nach 3 bis 6 Monaten krystallinisch erstarrt. Durch kaltes Wasser läfst sie sich in zwei Theile trennen; der schwerlösliche enthält neben Camphersäure die von Kulhem (5) beschriebene *Dinitrohephtylsäure*, welche nach v. Zepharovich monoklin krystallisirt [a : b : c = 0,5735 : 1 : 0,6024; $\measuredangle$ ac = 70°42'; vorwaltend sind die Formen : ∞P_2, $P\infty$, untergeordnet : $\infty P\infty$, $P\infty$, 0P]. Ein Gemenge von 4 Thl. Camphersäure und einem

(1) Ber. 1878, 989 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **29**, 588 (Corresp.). — (2) Compt. rend. **86**, 539; N. Arch. ph. nat. **62**, 180; vgl. auch diesen JB. S. 395. — (3) JB. f. 1877, 324. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **76** 179; Ann. Chem. **191**, 143; Ber. 1878, 676 (Auszug). — (5) JB. f. 1872, 567. — (6) JB. f. 1872, 528; f. 1878, 590.

Theil Dinitrohephtylsäure schmilzt bei 153 bis 155° und ist kaum durch Krystallisation, wohl aber mittelst Kupferacetat zu trennen, durch welches die Camphersäure aus neutraler Lösung gefällt wird. Neben diesen zwei Säuren findet sich noch die etwas löslichere *Mesocamphersäure* (1). — Aus dem in kaltem Wasser löslichen Theile werden in bereits beschriebener Weise *Camphoronsäure* (2) und *Hydrooxycamphoronsäure* erhalten (3). Ueber die letztere Säure giebt Kachler noch das Folgende an. Sie ist dreibasisch, liefert aber auch ein- und zweibasische Salze. Wird die Säure zum dritten Theil mit Ammoniak neutralisirt, so bilden sich lange, farblose Nadeln des *Ammoniumsalzes* $C_9H_{13}(NH_4)O_6$, welche zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind und nach einiger Zeit porcellanartig werden. Das neutrale *Ammonium-* und *Kalium*salz sind zerfliefslich; das saure *Calcium*salz $C_9H_{12}CaO_6$, $2 H_2O$ bildet atlasglänzende, concentrisch vereinigte Nadeln, welche ziemlich leicht löslich sind. Das neutrale *Calcium*salz ist ein farbloser Gummi; das *Baryum*salz setzt sich in krystallinischen Häutchen ab; das *Kupfer*salz ist ein blaugrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der beim Kochen der freien Säure mit Kupferacetat sich bildet; alle diese Salze sind wasserfrei. Das *Silber*salz $C_9H_{11}Ag_3O_6$ besteht aus einem schweren weifsen, in Wasser ziemlich löslichen Niederschlage. — Eine mit *Oxycamphoronsäure* (4) $C_9H_{12}O_6$ *isomere Säure* wird erhalten, wenn man Hydrooxycamphoronsäure mit *Brom* (1 Mol.) auf 120 bis 125° erhitzt; diese gut krystallisirende Verbindung schmilzt bei 226°. — In den Mutterlaugen der Hydrooxycamphoronsäure findet sich noch eine *Säure*, die sich beim Eindampfen in krümeligen, aus feinen Nadeln bestehenden Krusten absetzt, bei 145° schmilzt, destillirbar ist und die Formel $C_7H_{10}O_5$ oder $C_7H_{12}O_5$ besitzt. — Erhitzt man das Filtrat von dem Kupfersalze, welches diese Säure und die Hydrooxycamphoronsäure enthielt (5), zum Kochen, so scheidet sich ein sandiger blau-

(1) JB. f. 1871, 643; f. 1873, 631, 633. — (2) JB. f. 1871, 644. — (3) JB. f. 1871, 539; f. 1877, 641. — (4) JB. f. 1871, 647. — (5) JB. f. 1871, 644; f. 1874, 589.

grüner Niederschlag aus, der beim Abkühlen sich wieder löst; die aus ihm dargestellte Säure besteht aus einem nach und nach zu federartigen Krystallen erstarrenden Syrup. Das entsprechende *Baryum*salz hat die Formel $(C_9H_{11}O_7)_2Ba + 6H_2O$; es ist leicht löslich; dem oben erwähnten *Kupfer*salz kommt die Formel $(C_9H_{11}O_7)_2Cu + 6CuO$ zu. Aus dem Filtrat dieses Salzes fällt auf Zusatz von Bleiacetat das im Ueberschuſs des Fällungsmittels lösliche *Blei*salz einer neuen Säure, welche einen gelblichen Syrup bildet und deren andere Salze leicht löslich sind. — Die bei der Oxydation von Campher entweichenden Gase enthalten neben viel Kohlensäure geringe Mengen von Cyanwasserstoff. — *Dinitrohephtylsäure* verpufft bei raschem Erhitzen; kleine Mengen derselben lassen bei vorsichtigem Erhitzen sich unzersetzt destilliren. Das *Kupfer*salz dieser Säure ist ein bläulicher Niederschlag, der im Ueberschuſs von Kupferacetat sich löst. Die freie Säure giebt weder mit Kupfer- noch mit Bleisalzen Niederschläge; aus ihren neutralen Lösungen läſst sich jedoch ein *Blei*salz erhalten, welches aus Wasser in sechsseitigen Blättchen krystallisirt. Durch Kochen der Säure mit Barytwasser entsteht ein lösliches *Baryum*salz $(C_9H_9N_2O_6)_2Ba + 3H_2O$, welches in langen concentrischen Nadeln krystallisirt. — *Mononitrohephtylsäure* (1) krystallisirt nach v. Zepharovich in monoklinen, vierseitigen, domatisch zugespitzten Säulchen. [Beobachtete Formen: $\infty P \infty = a$, $\infty P \infty = b$, $P \infty = q$; $b : c = 1 : 0{,}6115$; Winkel : $ac = 83^0{,}30$; $q(0\bar{1}1) : q(011) = 62^0 34'$; $q(011) : a(100) = 84^0 27'$. Bei der Dinitrohephtylsäure sind die entsprechenden Winkel $59^0 14'$ und $73^0 18'$.] Die unverändert destillirbare Mononitrosäure schmilzt nach öfterem Umkrystallisiren bei $111{,}5^0$; wird die Säure in wenig Kali gelöst und nun Kaliumnitrit und Schwefelsäure zugefügt, so färbt sich die Lösung blau; die färbende Substanz läſst sich mit Aether ausschütteln. Kocht man die Säure mit überschüssigem Aetzbaryt, so erhält man feine Nadeln eines *Baryum*salzes $C_8H_9BaNO_4$, welche

(1) JB. f. 1878, 590.

bei 120° oder beim Erwärmen mit Schwefelsäure heftig verpuffen. — Durch Natriumamalgam wird *Dinitrohephtylsäure* in kalischer Lösung unter Ammoniakentwicklung heftig angegriffen; beim Ansäuern der Flüssigkeit mit Schwefelsäure färbt sich dieselbe intensiv blau; durch Aether läfst sich ihr neben unveränderter Säure ein stickstofffreies Oel entziehen. Durch Zinn und Salzsäure entsteht aus Dinitrohephtylsäure nach folgender Gleichung : $C_6H_{10}N_2O_6 + 5H_2 = C_5H_{10}O + NH_3 + NH_3O + CO_2 + 2H_2O$ Kohlensäure, Ammoniak, *Hydroxylamin* und *Methylisopropylketon* (1). Aehnlich verläuft die Reaction bei Anwendung von Zink und Schwefelsäure. Kocht man die Dinitrosäure mit concentrirter Kalilauge, so bilden sich Kohlensäure und salpetrige Säure; schmilzt man sie mit Aetzkali, so entsteht aufserdem noch Essigsäure. Erhitzt man dagegen 20 Stunden hindurch die Dinitrosäure mit Kalilauge vom spec. Gewicht 1,2 auf 90°, so bilden sich Methylisopropylketon, Kohlensäure, salpetrige Säure, Essigsäure, ein harziger Körper und Mononitrohephtylsäure. Ganz ähnlich wie Kalihydrat wirkt auch Barythydrat. — Durch *Brom* wird Dinitrohephtylsäure selbst bei 150° und auch bei Gegenwart von Wasser nicht angegriffen. — *Mononitrohephtylsäure* wird von Zinn und Salzsäure wesentlich nach folgender Gleichung reducirt :

$$C_6H_{11}NO_4 + H_2 = C_5H_{10}O + CO_2 + NH_3O ;$$

von Barythydrat wird dieselbe nur schwer angegriffen; es entsteht neben geringen Mengen Baryumcarbonat das *basische Baryumsalz* $C_6H_9NO_4Ba$ der Mononitrohephtylsäure. — Kachler vermuthet, dafs den besprochenen Nitrosäuren die folgenden Constitutionsformeln zukommen :

$$(CH_3)_2\}C\left\{\begin{matrix}COOH\\CH(NO_2)CH_3\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad (CH_3)_2\}C\left\{\begin{matrix}COOH\\C(N_2O_4)CH_3\end{matrix}\right. .$$

A. Haller (2) erhielt *Jodcampher* $C_{10}H_{15}JO$, als Er Jod oder Jodcyan auf Natriumcampher einwirken liefs, der in Benzol

(1) JB. f. 1865, 308; f. 1867, 395; f. 1874, 581. — (2) Compt. rend. 87, 695.

gelöst war. Die Substanz besteht aus harten, weifsen, anscheinend klinorhombischen Krystallen, welche bei 43 bis 44° schmelzen und in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol löslich sind. Sie zersetzt sich gegen 150°; bei 100° verdampft sie ohne Zersetzung; nach dem Schmelzen wird sie bei 28 bis 29° wieder fest.— *Cyancampher* $C_{10}H_{15}CNO$ wurde auf folgende Weise dargestellt (1). 1 Thl. Campher löst man in 1 Thl. siedenden Toluols, trägt 0,08 Thl. Natrium ein und leitet dann durch die erkaltende Flüssigkeit einen Strom trocknen Cyangases, bis die Farbe der Lösung in das Rothe spielt. Die Flüssigkeit wird nun mehrmals mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen, bis diese Waschwasser durch Essigsäure nicht mehr getrübt werden. Aus den vereinigten wässerigen resp. alkalischen Lösungen scheidet sich auf Zusatz einer Säure die neue Verbindung als weifser Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wird. Cyancampher krystallisirt in grofsen rechtwinkeligen zugespitzten Prismen, die sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und in Kali- sowie Natronlauge lösen. Aus letzteren Lösungen läfst sich das Cyanid durch Aether ausschütteln; es schmilzt bei 127 bis 128°, indem es sich zum Theil verflüchtigt; bei 256° siedet es unter Zersetzung. In Schwefelkohlenstoff gelöst mit *Brom* behandelt, entsteht aus dem Cyancampher *Bromcyancampher* $C_{10}H_{14}BrCNO$, welcher in glänzenden Krystallen erhalten wird, die sich an der Luft schnell trüben und die in Aether, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich sind. — Durch Kochen mit Kalilauge wird Cyancampher in eine zweibasische Säure $C_{11}H_{18}O_4$ übergeführt, die aus Aether in kleinen Warzen krystallisirt, in Wasser fast unlöslich ist und welche Haller *Hydroxycamphocarbonsäure* nennt (2); das weifse unlösliche *Bleisalz* besitzt die Formel $C_{11}H_{16}PbO_4$; das *Kupfer*salz sieht wasserhaltig grün, wasserfrei (bei 115° getrocknet) blau aus; die *Salze* von *Calcium* und *Baryum* lösen sich in heifsem Wasser schwerer

(1) Compt. rend. 87, 843. — (2) Compt. rend. 87, 929.

wie in kaltem; ebenso das *Zinksalz*, welches aus mikroskopischen Nadeln besteht.

Nach O. Zeidler (1) erhält man unter Temperaturerniedrigung eine wasserhelle dicke Flüssigkeit von *Campherchloralhydrat*, wenn man 1 Mol. *Campher* mit 1 Mol. *Chloralhydrat* zusammenreibt. Mit Aether, Alkohol und Chloroform ist diese Flüssigkeit mischbar, durch Wasser und bei der Destillation wird sie in ihre Componenten zerlegt; selbst bei — 20° wird sie nicht fest. Ihr spec. Gewicht beträgt 1,2512, ihr specifisches Drehungsvermögen — $(\alpha)_D$ = 33°45′. Tiefer gehende Zersetzung findet statt, wenn diese Verbindung auf 150° im geschlossenen Rohr oder mit alkoholischem Kali erhitzt wird. — Aehnliche Verbindungen aus *Campher* einerseits und *Benzaldehyd, Metaldehyd, Chloral, Butylchloralhydrat* andererseits zu erhalten gelang nicht. Dagegen vereinigen sich *Campher* und *Chloralalkoholat* zu einer Flüssigkeit, *Campherchloralalkoholat*, die bei — 20° nicht fest wird, das spec. Gewicht 1,1777 und das spec. Drehungsvermögen — $(\alpha)_D$ = 36,9 besitzt. In verschiedenen Zeiten nach ihrer Darstellung ist ihre Zusammensetzung eine wechselnde.

F. Spitzer (2) erhielt ein bei 155 bis 155°,5 unter geringer Zersetzung schmelzendes *Campherdichlorid* $C_{10}H_{16}Cl_2$, als Er Campher (1 Mol.) in kleinen Portionen in gut gekühltes Phosphorpentachlorid (1½ Mol.) eintrug und das ölig gewordene Gemenge nach 14 Tagen mit Wasser versetzte. Aus Alkohol-Aether umkrystallisirt bildet es weiſse federartige Nadeln; aus Aether kann es in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. In feuchtem Zustand zersetzt sich das Dichlorid leicht unter Salzsäureabgabe; man trocknet es zweckmäſsig in ätherischer Lösung. Eine Lösung von 0,9279 spec. Gewicht in Essigäther, welche in 1 g 0,2234 g Chlorid enthält, dreht in 200,7 mm starker Schicht die Polarisationsebene um 7°4′ nach links. Aus diesem Chloride

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **76**, 258; vgl. Saunders, JB. f. 1876, 504. — (2) Ber. 1878, 368, 1818.

wurde durch Behandlung desselben mit Natrium (1) ein *Camphen* $C_{10}H_{16}$ erhalten (2).

J. Kachler (3) untersuchte eingehend das *Borneol* und mehrere Derivate desselben. Die Angaben von Pelouze (4) fand Er, die von Descloizeaux (5) fand v. Zepharovich bestätigt. Durch Sublimation gereinigt bildet das Borneol dendritische sechsseitige Blättchen, deren Drehungsvermögen (die Substanz wurde in Essigäther gelöst) $[\alpha]_D = + 32^0 7'$ beträgt, was mit Biot's (6) Beobachtungen, nicht aber mit denen von Montgolfier (7) übereinstimmt. Der Campher, welcher durch Salpetersäure aus Borneol erhalten wird, ist allen seinen Eigenschaften nach und auch bezüglich seiner Oxydationsproducte vollkommen mit dem gewöhnlichen Campher identisch; die Angabe Riban's (8), Camphersäure aus Borneol schmelze bei 187°, beruht wohl auf einem Irrthum. Durch Eintragen von Borneol in gut gekühltes Phosphorpentachlorid, oder durch Erhitzen von Borneol mit rauchender Salzsäure auf 100° bildet sich *Borneolchlorid* $C_{10}H_{17}Cl$, welches bei 157° schmilzt und bei wenig höherer Temperatur sich zersetzt; im Zustande theilweiser Zersetzung schmilzt es schon gegen 147°. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, ist an der Luft flüchtig und krystallisirt aus Aether in salmiakähnlichen Krystallen. Schon beim Stehen über Schwefelsäure giebt es Salzsäure ab unter Bildung eines gelben Oeles; mit der 40 fachen Menge Wasser, zweckmäſsig unter Zusatz von Magnesia, auf 90 bis 95° erhitzt spaltet es sich glatt in Salzsäure, Borneocamphen und hochsiedende sauerstoffhaltige Substanzen. *Borneocamphen* schmilzt bei 51°, siedet bei 161 bis 163°, verflüchtigt sich an der Luft sehr rasch, ist in Wasser unlöslich und lenkt die Polarisationsebene im geschmolzenen Zustand bei 85° und 100,3 mm Rohrlänge um + 20° ab.

(1) JB. f. 1877, 379. — (2) Dieser JB. S. 687. Als Nebenproduct entsteht ein über 240° siedender syrupöser Körper. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **78**, Juliheft; vgl. auch Ber. 1878, 460; hier ist der Schmelzpunkt des Borneolchlorids unrichtig angegeben. — (4) Ann. Chem. Pharm. **40**, 326; Compt. rend. **11**, 365. — (5) JB. f. 1870, 189. — (6) Compt. rend. **11**, 374. — (7) JB. f. 1877, 687. — (8) JB. f. 1875, 394.

— Destillirt man Borneolchlorid für sich oder mit starken Basen, so entstehen neben geringen Mengen von Camphen hauptsächlich flüssige Kohlenwasserstoffe. — *Borneolbromid* $C_{10}H_{17}Br$ schmilzt bei 74 bis 75° und ist dem Chlorid sehr ähnlich; ein *Jodid* liefs sich nicht darstellen. — Bei Darstellung von Borneol nach Baubigny's Methode (1) hält man zweckmäfsig die Temperatur auf 118 bis 120° und sättigt das Product vollkommen mit Kohlensäure. Die Eigenschaften dieses künstlichen Borneols und auch die seiner Derivate stimmen, bis auf das optische Verhalten des Borneols und Borneolchlorids, mit denen des natürlichen vollkommen überein (2).

J. de Montgolfier (3) hat in umfangreicher Abhandlung über das schon früher Mitgetheilte (4) ausführlich berichtet. — Um *Camphinsäure* (5) zu reinigen, löst man dieselbe in Schwefelkohlenstoff, destillirt das Lösungsmittel ab und reinigt die rückbleibende Säure durch mehrmaliges Ueberführen in das Kaliumsalz, aus dessen Lösung beim Stehen sich noch flüssige Verunreinigungen abscheiden. Aus heifsem Wasser scheidet sich die Säure in zusammenballenden Flocken aus; sie löst sich bei 19° in 600 Thl. Wassers; die Lösungen röthen Lackmus. Camphinsäure wird erst bei längerem Stehen über Schwefelsäure fest; sie zersetzt sich bei 250° in Wasser, Kohle und ölige Producte, die gegen 215 und 260° sieden; die Zusammensetzung der ersteren nähert sich der Formel $C_{14}H_{24}$. Das Rotationsvermögen der Säure ist $[\alpha]_D = + 15^0 45'$. Durch Erhitzen mit Wasser auf 100° zersetzt sich die Säure; bei der Hydrogenisation liefert sie nicht Campholsäure, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben anderen Säuren Camphersäure. Das *Blei-*, *Zink-*, *Silber-* und *Kupfer*salz sind in Wasser fast unlös-

(1) JB. f. 1868, 497. — (2) JB. f. 1872, 472; f. 1875, 394; f. 1877, 687. — (3) Ann. chim. phys. [5] 14, 5 bis 118. — (4) JB. f. 1872, 569; f. 1874, 165; f. 1875, 495; f. 1876, 508, 608; f. 1877, 687, 689, 799. — (5) Vgl. Kachler, JB. f. 1872, 568, nach welchem Camphinsäure ein Gemenge von Campholsäure und harzigen Producten ist; ferner Wheeler, JB. f. 1867, 725 und Berthelot, JB. f. 1872, 568.

lich, in Alkohol, Benzol und ähnlichen Substanzen dagegen löslich; ebenso verhalten sich die Salze der Alkalien. Die zwei erst genannten Salze schmelzen schon unter 100°. In alkoholischer Lösung verwandelt sich das neutrale Kupfersalz allmählich in ein saures Salz $2\,C_{10}H_{14}O_2(C_{10}H_{15}O_2)_2Cu$ und in ein nicht untersuchtes basisches Salz. Die Salze der *Oxycamphinsäure* sind denen der Camphinsäure sehr ähnlich. — Um *Camphinsäure* darzustellen, leitet man 20 bis 25 l trockner Luft langsam durch eine Lösung von 100 g Campher und 12 g Natrium in 300 g hochsiedenden Benzols. Die weitere Verarbeitung geschieht in der schon angegebenen Weise (1). Steigert man die Luftmenge auf 40 bis 50 l und läfst man dieselbe schnell durch die Lösung gehen, so bildet sich vorwiegend *Camphersäure*. — Bei der Oxydation der Camphinsäure durch Kaliumpermanganat bildet sich in geringer Menge eine in Nadeln krystallisirende, bei 175° schmelzende Säure. — Die *Phoronsäure* $C_9H_{18}O_2$ ist durch ihre Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff von der Camphinsäure, neben welcher sie entsteht, leicht zu trennen; sie krystallisirt aus Alkohol in dicken Tafeln oder Blättern und schmilzt bei 168 bis 169°; sie scheint ohne Zersetzung destillirbar, ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, liefert mit Brom harzige Producte, wird von Salpetersäure heftig angegriffen und giebt *Salze*, die sich in Alkohol, aber nicht in Wasser lösen. Das Drehungsvermögen der Säure ist $[\alpha]_D = +\ 23°$. Phoronsäure scheint beim Kochen alkalisch-alkoholischer Lösungen von Camphinsäure unter Absorption von Sauerstoff zu entstehen. — Das Drehungsvermögen von *Camphoronsäure* ist $[\alpha]_D = -\ 18°42'$, dasjenige von *Camphersäureanhydrid* (in Benzol gelöst) $[\alpha]_D = -\ 7°7'$, das der daraus erhaltenen Camphersäure $[\alpha]_D = +\ 48°12'$. Camphersäureanhydrid krystallisirt in orthorhombischen Prismen von 120°25'. — de Montgolfier untersuchte auch von Neuem (2) die hochsiedenden Producte, welche bei der Einwirkung von Chlorzink auf Campher entstehen; die Behand-

(1) JB. f. 1876, 609. — (2) JB. f. 1869, 458; f. 1867, 700.

lung mit Chlorzink wurde mehrmals wiederholt und schließlich wurden die Oele mit Sodalösung gewaschen und dann so lange mit Natrium erhitzt, bis in denselben nur Spuren von Campher (durch den Polarisationsapparat nachgewiesen) enthalten waren. Alsdann destillirt man bis 275° ab und gießt den erkalteten Rückstand in Wasser. Die sich abscheidenden Oele werden durch Filtration von Borneol und Campher getrennt. Die Hauptmenge siedet bei 300 bis 345°; aus ihr läßt sich ein *Kohlenwasserstoff* $C_{20}H_{28}$ vom Siedepunkt 335° isoliren; derselbe ist leichter als Wasser, erstarrt einige Grade unter Null und besitzt einen eigenthümlichen Geruch. — Das bei derselben Reaction entstehende *Laurol* siedet nach Montgolfier bei 195° und besitzt die Formel $C_{10}H_{14}$, ist also isomer mit Cymol [Fittig (1) gab dieser Substanz die Formel $C_{11}H_{16}$]. Durch rauchende Schwefelsäure (2 Thl.) läßt sich aus ihm eine *Laurolsulfosäure* erhalten, deren *Baryumsalz* $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 4H_2O$ blumenkohlartige Krystalle bildet und bei gewöhnlicher Temperatur sich in 39,86 Thl. Wasser löst. — *Dibromlaurol* $C_{10}H_{12}Br_2$ krystallisirt in weißen, seideglänzenden, voluminösen Nadeln, welche bei 201° schmelzen. Diese Verbindung wird auch aus den bei 177 bis 190° siedenden Kohlenwasserstoffen erhalten; das von Fittig beschriebene Bromid $C_{20}H_{11}Br_3$ entstand niemals, wohl aber flüssige *Bromcymole*. Wahrscheinlich ist das von de Montgolfier beschriebene Product identisch mit dem durch Jannasch (2) dargestellten *Dibromtetramethylbenzol*. — Neben Benzol und Toluol bildet sich bei Einwirkung von Chlorzink auf Campher wohl auch *Hexylen* und ferner *Methan*. — Durch *Erhitzen* von *Natriumcampher* auf 280°, vorzüglich bei Anwesenheit überschüssigen Camphers, bildet sich *Campholsäure* $C_{20}H_{18}O_4$, welche in ganz reinem Zustande bei 105 bis 106° schmilzt, bei 253 bis 255° siedet und das Drehungsvermögen $[\alpha]_j = +49°8'$ besitzt. Die Reaction scheint nach der Gleichung :

$$C_{10}H_{16}O + C_{10}H_{17}NaO = C_{10}H_{17}NaO_2 + C_{10}H_{16}$$

(1) JB. f. 1867, 701. — (2) JB. f. 1875, 389.

zu verlaufen (1). Auch durch 24stündiges Erhitzen von *Campher* mit *Natronkalk* auf 300° erhält man Campholsäure, welche in klinorhombischen Prismen krystallisirt und zwar ist die Methode bequemer und weniger gefährlich als die von Delalande (2). — Das Oel, welches bei Einwirkung *alkoholischen Kali's* auf *Campher* sich bildet, siedet von 160 bis 300° und enthält neben Campher eine Substanz $C_{15}H_{24}O$, welche bei 238 bis 240° (corr.) übergeht. — Um *Dibromcampher* darzustellen, erhitzt man 1 Mol. Campher und 2 Mol. Brom auf 100°. *Monobromcampher* krystallisirt nach Friedel in klinorhombischen Prismen (3). — Betreffs der *Isomerieverhältnisse* der *Borneole* und *Campher* kommt de Montgolfier zu folgenden Schlüssen : 1) Bei der Hydrogenisation des Camphers bilden sich zwei Borneole in gleichen Quantitäten. 2) Diese Borneole haben gleich grofses, aber entgegengesetztes Drehungsvermögen; beide geben bei Oxydation den ursprünglichen Campher; das eine von ihnen ist ziemlich beständig, aus dem anderen läfst sich entweder ein inactives, oder ein actives Borneol erhalten, letzteres mit entgegengesetztem Drehungsvermögen, oder endlich ein Camphen. 3) Diese Umlagerungen werden durch Wärme allein oder durch chemische Processe veranlafst (3). Am besten in dieser Beziehung wirken starke Säuren bei hoher Temperatur. 4) Es lassen sich in optischer Beziehung neun isomere Borneole unterscheiden, einem beständigen rechtsdrehenden Borneol entspricht ein unbeständiges linksdrehendes und umgekehrt (wegen dieser Verhältnisse mufs auf die Abhandlung verwiesen werden). 5) Die Stabilität des Drehungsvermögens hängt ab von der chemischen Stabilität.

G. Goldschmiedt (4) giebt dem *Idrialin* (5) die Formel $C_{40}H_{28}O$; es siedet erst über 440°; in indifferentem Gasstrom läfst es sich fast unzersetzt destilliren. Versetzt man die kochende Eisessiglösung von Idrialin mit Brom so lange noch Entfärbung

(1) Vgl. Malin, JB. f. 1867, 724 und Kachler, JB. f. 1872, 472. — (2) Ann. chim. phys. [3] 1, 000. — (3) JB. f. 1877, 495. — (4) Ber. 1878, 1578. — (5) Ann. Chem. Pharm. 559, 100.

stattfindet, so erhält man *Hexabromidrialin* $C_{40}H_{22}Br_6O$; eine Verbindung $C_{40}H_{18}Br_2O$ bildet sich, wenn wässeriges Brom auf Idrialin wirkt. — Wird Idrialin, in Eisessig gelöst, mit Chromsäure oxydirt, so entsteht neben einem rothen harzigen Körper eine Substanz, welche mikroskopische Krystalle bildet und die Zusammensetzung $C_{40}H_{20}O_3$ besitzt. Dieselbe löst sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe, giebt, mit Zinkstaub erhitzt, Idrialin und bei trockner Destillation im Wasserstoffstrom wahrscheinlich *Stearinsäure* und eine nicht destillirende spröde glänzend schwarze Masse. — Einmal wurde bei der Oxydation von Idrialin eine Verbindung $C_{40}H_{20}O_8$ erhalten, welche in concentrirter Schwefelsäure sich mit smaragdgrüner Farbe löste.

Chinone.

Zur *Darstellung* von *Chinon* schreibt R. Nietzky (1) vor, in ein Gemenge von Anilin (1 Thl.), Schwefelsäure (8 Thl.) und Wasser (30 Thl.) unter Vermeidung von Erwärmung gepulvertes Kaliumdichromat (3½ Thl.) nach und nach einzutragen. Nachdem die Flüssigkeit einige Zeit gestanden hat und schließlich auf 35° erwärmt worden ist, schüttelt man das Chinon mit Aether aus. Um *Hydrochinon* darzustellen wendet man nur 2½ Thl. Chromat an und unterbricht die Oxydation durch Einleiten von schwefliger Säure. — Das so erhaltene Chinon ist durch Spuren von *Chinhydron* verunreinigt. — Auf analoge Weise läßt sich auch *Toluchinon* darstellen.

W. Thörner (2) gewann ein *Dioxychinon* der Formel $C_{11}H_6O_2(OH)_2$ aus getrocknetem und zerriebenem *Agaricus atrotomentosus* durch Ausziehen desselben mit Aether. Zur Reinigung werden die nach dem Verdunsten des Aethers erhaltenen Krystalle in heißem Alkali gelöst; die Unreinigkeiten

(1) Ber. 1878, 1102; vgl. JB. f. 1877, 647. — (2) Ber. 1878, 533.

entfernt man durch Ausschütteln der Lösung mit Aether. Durch Säuren wird das Chinon aus der alkalischen Lösung ausgeschieden; nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operationen krystallisirt man das Chinon aus Alkohol oder besser aus Eisessig um; so erhalten stellt es dunkelbraune metallisch glänzende Blättchen dar, die sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen und welche in Wasser, Aether, Ligroïn, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. Die Verbindung schmilzt unter Verkohlung oberhalb der Thermometergrenze; sie sublimirt sehr schwer in mikroskopischen gelben Tafeln. Auf Zusatz von Alkali, am besten von Ammoniak, zur alkoholischen Lösung der Substanz färbt sich dieselbe violett, blau, grün oder gelb; beim Verdunsten der violetten, wenig Alkali enthaltenden Lösung bilden sich kleine grüne Nadeln. Saures schwefligs. Kali wirkt nur schwer auf dieses Chinon, durch Kochen seiner alkalischen Lösung mit Zinkstaub wird es reducirt; an der Luft färbt sich die farblos gewordene Lösung wieder gelbgrün. Bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid, oder beim Erhitzen mit demselben auf 140 bis 150° im zugeschmolzenen Rohr bildet sich eine *Acetyl*verbindung $C_{11}H_6O_2.(OC_2H_3O)_2$, welche in kleinen rothgelben Tafeln krystallisirt und die bei 238 bis 240° in eine braune amorphe Masse sich verwandelt. — Aus *Ag. bulbosus* und *Ag. integer* wurden krystallisirende Chlorhydrate und Chloroplatinate basischer Körper erhalten.

Th. Diehl und V. Merz (1) erhielten durch Erhitzen von *Amidodiimidoresorcin* ein *Trioxychinon*. — Beim Nitriren von *Diacetylresorcin* wurde neben Styphninsäure ein, farblose Krystalle bildender Körper erhalten.

A. Baeyer und C. Schraube (2) erhielten *Diphenyltetrabromchinon (Bromrosochinon)* $C_{12}H_4Br_4O_2$, indem Sie amorphes *Phenoltetrabromphtaleïn* (3) (5 Thl.) in concentrirter Schwefelsäure (250 Thl.) lösten, hierzu eine Lösung von Salpeter (5 Thl.) in Schwefelsäure (50 Thl.) setzten und das Gemisch unter Ab-

(1) Ber. 1878, 1229. — (2) Ber. 1878, 1301. — (3) JB. f. 1876, 438.

kühlung und Umschütteln 1/4 Stunde stehen liefsen. Durch Zusatz von Wasser wird Bromrosochinon ausgeschieden; es wird zur Reinigung mit Alkoholchloroform ausgekocht, wodurch es auch krystallinisch wird. Es ist in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich; im auffallenden Lichte erscheint es stahlblau, im durchfallenden roth. In den üblichen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich. — *Bromrosohydrochinon* $C_{12}H_6Br_4O_2$ schmilzt bei 264°, sublimirt bei hoher Temperatur unter geringer Zersetzung, löst sich in Alkalien und wird durch Salpetersäure in das Bromrosochinon zurückverwandelt.

J. Stenhouse und Ch. Groves (1) setzten Ihre Untersuchungen über *β-Naphtochinon* fort (2). Zu seiner Darstellung empfehlen Sie folgende Mengenverhältnisse anzuwenden: 2 Thl. *Nitroso-β-naphtol,* 6 Thl. gesättigte wässerige schweflige Säure, 6 Thl. verdünnte Schwefelsäure, 3 Thl. Kaliumdichromat. — Trägt man 10 Thl. Naphtochinon in 60 Volumthl. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 ein und erwärmt kurze Zeit bis 100°, so scheidet sich beim Erkalten *Nitro-β-Naphtochinon aus,* welches anfangs aus Benzol, dann aus Eisessig umkrystallisirt wird. Es schmilzt bei 158° und bildet rothe Krystalle, die sich in Petroleumäther nicht, in Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol und Alkohol nur wenig lösen. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle unter Zersetzung; auch in alkoholischer und wässeriger Lösung ist der Körper nicht beständig. — Wird β-Naphtochinon mit Mineralsäuren erhitzt oder mit ihnen längere Zeit in Berührung gelassen, so verwandelt es sich in *Dinaphtyldichinhydron,* einen röthlich- oder blauschwarzen Körper, der nur von Eisessig und von concentrirter Schwefelsäure, von letzterer mit grüner Farbe, in gröfserer Menge aufgenommen wird. Giefst man die heifse essigsaure Lösung des Chinhydrons in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,45, so scheidet sich *Dinaphtyldichinon* $C_{10}H_5O_2$ in glänzenden orangefarbenen Prismen ab; fügt man jedoch die

(1) Ann. Chem. 194, 202; Chem. News 37, 270; Chem. Soc. J. 33, 415. — (2) JB. f. 1877, 579.

Salpetersäure zu der essigsauren Lösung, so fällt ein schmutzigfarbener Niederschlag. Dinaphtyldichinon löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur wenig; aus heifser Salpetersäure läfst es sich umkrystallisiren. — Durch Reduction des Dichinon oder Dichinhydron bildet sich *Dinaphtyldichinol (Dinaphtyldihydrochinon)* $C_{20}H_{14}O_4$, welches aus Eisessig unter Zusatz von schwefliger Säure in schnell sich dunkel färbenden Nadeln vom Schmelzpunkt 176 bis 178° erhalten wird. — Aus Naphtochinon wird sein gleiches Gewicht an Dichinhydron erhalten; aus letzterem bildet sich das Dichinon nach folgender Gleichung:

$$C_{20}H_{10}O_2(OH)_2 + Br_2 = C_{20}H_{10}O_4 + 2\,HBr.$$

Auch aus *Benzochinon* und *α-Naphtochinon* entstehen *Dichinone* und *Dichinole*.

Th. Diehl und V. Merz (1) erhielten *Dibromnaphtochinon* $C_{10}H_4O_2Br_2$ durch Erhitzen von 1 Th. *α-Naphtol*, 2 Thl. Jod, 7 Thl. Brom und vielem Wasser am Rückflufskühler. Die dabei entstehende braune Masse giebt an heifsen Alkohol oder Eisessig das Bromid ab, welches sich beim Erkalten in orangefarbenen oder braunen körnigen Bildungen abscheidet. Es löst sich in Wasser, Benzol und Aether nur sehr wenig. 102 Thl. 98 procentigen Alkohols lösen bei 13° 1 Thl. Chinon. Beim Erhitzen sublimirt es unter partieller Zersetzung in gelben Nädelchen, welche bei 151,5° schmelzen. Die nicht sublimirte Substanz schmilzt nie höher als bei 149,5°. Zur Darstellung des Chinons kann an Stelle von α-Naphtol auch *Dinitronaphtol* benutzt werden. Von heifser Natron- oder Sodalösung wird das Dibromchinon in *Bromoxynaphtochinon (Bromnaphtalinsäure)* übergeführt. Diese Substanz läfst sich am bequemsten durch Behandeln von *Naphtalinsäure* (1 Thl.) mit *Brom* (1½ Thl.) unter Zusatz von Jod und in Eisessiglösung erhalten. Die Bromnaphtalinsäure krystallisirt in compacten goldgelben Schuppen oder verzweigten Nädelchen. In Wasser, Benzol und Aether ist sie wenig löslich; sie schmilzt bei 196,5°

(1) Ber. 1878, 1064.

und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Ihre *Salze* sind meist schön gefärbt und wenig löslich. Das *Kalium*salz $C_{10}H_4BrO_3K$, $4H_2O$ und das *Ammonium*salz bilden leicht lösliche, dunkelrothe, zu Warzen vereinigte Nadeln; das *Baryum*salz $(C_{10}H_4BrO_3)_2Ba$ besteht aus verfilzten Nädelchen, die bei 13° in 1464 Thl. Wasser sich lösen; das *Silber*salz $C_{10}H_4BrO_3Ag$ ist ein kirschrother, körnig krystallinischer Niederschlag. Die Salze der schweren Metalle sind rothe oder orangefarbene Niederschläge. Beim Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure wird Bromnaphtalinsäure in Phtalsäure verwandelt. — Beim Behandeln von *Diamidonaphtol* mit wässerigem Brom entstehen farblose, bei 175° schmelzende Schuppen ungefähr der Formel $C_{10}H_6Br_2O_3$ und aufser diesen stickstoffhaltige Substanzen. Die Bromirung von Naphtalinsäure in heifsem Eisessig führt nur zu Monobromnaphtalinsäure; bei Gegenwart von Bromaluminium dagegen verläuft die Reaction viel complicirter. Versuche, aus Bromnaphtalinsäure durch Aetzkali, Barythydrat, Kaliumacetat u. s. w. ein *Dioxynaphtochinon* zu erhalten, blieben resultatlos.

Th. Diehl (1) beschreibt im Anschlufs an die S. 424 erwähnten Anthracenderivate einige *Anthrachinonderivate.* I. ***Chlorderivate*** : *Dichloranthrachinon* (2) wird zweckmäfsig mittelst Antimonpentachlorid in äquivalenter Menge aus Anthrachinon (im verschlossenen Rohr auf dem Wasserbade) gewonnen und durch Auskochen der Rohmasse mit Salzsäure sowie Umkrystallisiren des Rückstandes aus Benzolalkohol gereinigt. — *Trichloranthrachinon* $C_{14}H_5Cl_3O_2$ entsteht analog der vorigen Verbindung bei 180° und wird auch gleich dieser gereinigt. Es bildet gelbe, unter Zersetzung sublimirbare, zwischen 284 und 290° schmelzende Nadeln, welche in Eisessig, Chloroform und Toluol sowie wenig in siedendem Benzol löslich sind. — *Tetrachloranthrachinon* $C_{14}H_4Cl_4O_2$ stellt man aus dem Dichlorderivat durch längeres Erhitzen im Rohr mit dem sechsfachen seines Gewichts Antimonpentachlorid bei 200 bis 220° dar (3).

(1) Ber. 1878, 179. — (2) JB. f. 1869, 338, 494. — (3) Vgl. diesen JB. S. 424.

Durch Ausziehen des Rohproducts mit heifsem Eisessig und fractionirte Krystallisation wird es zunächst vom anhaftenden Trichloranthrachinon getrennt und sodann sublimirt. Es bildet bei 320 bis 330° unzersetzt schmelzende, in Chloroform, Toluol, Schwefelkohlenstoff und siedendem Eisessig leicht lösliche gelbe Nadeln, welche weder von heifsem alkoholischem Kali, noch concentrirter Schwefelsäure angegriffen werden. — *Pentachloranthrachinon* $C_{14}H_3Cl_5O_2$ kann aus Dichloranthrachinon durch Erhitzen mit 7 bis 8 Thl. Antimonpentachlorid auf 250° erhalten und mittelst Ausziehen mit Eisessig und späterer Sublimation aus dem mit Salzsäure ausgekochten Röhreninhalt gereinigt werden. Es ist ein ohne vorher zu schmelzen sublimirbarer, in Nitrobenzol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Chloroform merklich löslicher Körper. Derselbe bildet sich übrigens leichter durch Oxydation des Heptachloranthracens (1). II. ***Bromderivate*** : *Dibromanthrachinon* (2) entsteht am besten mittelst jodhaltigen Broms (1½ bis 2 Thl.); es schmilzt bei 236,5°. — *Tribromanthrachinon* $C_{14}H_5Br_3O_2$ bildet sich analog der vorigen Verbindung bei 250°, beziehungsweise aus Anthrachinon bei 275°. Man kocht zur Reinigung mit Natronlauge aus und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um. Der Körper zeigt schwach gelbe, bei 186° schmelzende, in höherer Temperatur sublimirende Nadeln, die in Toluol, Nitrobenzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn leicht löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich ohne Zersetzung; wird er mit Brom auf 320° erhitzt, so geht er in *Tetrabromanthrachinon* $C_{14}H_4Br_4O_2$ über, welches letztere gleich den vorhergehenden Körpern gereinigt wird. Leichter bildet sich dieses durch Oxydation des Hexabromanthracens (3); es ist eine in Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol leicht lösliche, in gelben Schuppen krystallisirende Substanz, welche bei 295 bis 300° schmilzt. — *Pentabromanthrachinon* $C_{14}H_3Br_5O_2$ erhält man endlich aus Anthrachinon oder den beschriebenen Bromderivaten mittelst Brom-

(1) Dieser JB. S. 425. — (2) JB. f. 1869, 493. — (3) Dieser JB. S. 428.

jod bei 350°, oder besser aus Heptabromanthracen (1) durch zwölfstündiges Erhitzen mit Chromsäuremischung. Die Verbindung ist in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn leicht, in siedendem Toluol wenig löslich und zeigt gelbe, ohne vorher zu schmelzen sublimirbare Nadeln. — Höhere Halogensubstitutionsproducte des Anthrachinons darzustellen gelang nicht.

A. Rosenstiehl hat Seine Arbeiten über die *„Krappfarbstoffe“* (2) und über *Anthraflavon* und *Anthraxanthinsäure* (3) ausführlicher veröffentlicht (4). In Bezug auf die letztere Arbeit ist das Folgende nachzutragen. Nach Rosenstiehl sind *α-Oxyanthraflavon* und *Isopurpurin* (5) identisch, ebenso *β-Anthraflavon, Anthraxanthinsäure* und *Anthraflavinsäure* und ferner *β-Oxyanthraflavon*, *Oxyanthraxanthin* und *Flavopurpurin*. — Um *α-Oxyanthraflavon* darzustellen, erhitzt man rohes Anthraflavon mit 5 Thl. Aetzkali und 10 Thl. Wasser auf 135°, bis die Lösung sich nicht mehr intensiver färbt, extrahirt den durch Säuren abgeschiedenen Farbstoff mit Benzol, in dem sich Spuren eines fremden Körpers lösen, nimmt den Rückstand mit Alkohol auf und fixirt α-Oxyanthraflavon durch Digestion der Lösung mit teigförmiger basisch-schwefels. Thonerde. In Lösung bleibt hierbei *β-Anthraflavon*, welches sich nach und nach in Krystallen absetzt. Durch Zersetzen des Thonerdelacks mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren des abgeschiedenen Chinons aus Alkohol wird dasselbe gereinigt. Das mit α-Oxyanthraflavon identische Isopurpurin wird durch öfteres Behandeln mit sehr großen Mengen siedenden Benzols von Alizarin getrennt. Das *Acetylderivat* dieser auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindung bildet blaßgelbe Schuppen, die bei 220° schmelzen und sodann beim Abkühlen nicht mehr krystallisiren. Als charakteristisch für Isopurpurin resp. α-Oxyanthraflavon ist zu bezeichnen : 1) die fast absolute Unlöslichkeit in Benzol; 2) die

(1) Dieser JB. S. 425. — (2) Ann. chim. phys. [5] 13, 248. — (3) Ann. chim. phys. [5] 15, 245; Chem. Centr. 1878, 490, 505; Bull. soc. chim. [2] 29, 400, 434. — (4) JB. f. 1875, 1175; f. 1876, 1209; f. 1877, 587, 592. — (5) JB. f. 1874, 488; f. 1876, 468; f. 1877, 586, 593, 594.

Löslichkeit ihrer Verbindungen mit Basen, auch des Barytlacks, in Wasser; 3) die Widerstandsfähigkeit ihrer Färbenüancen gegen oxydirende Agentien; nur der Eisenlack, nicht der Thonerdelack, wird von alkalischem Kaliumferrocyanat entfärbt. Durch reducirende Agentien konnte dem Isopurpurin Sauerstoff nicht entzogen werden; die braunen reducirten Lösungen färben sich an der Luft sehr schnell wieder roth. — Die *Natriumverbindung* des *β-Anthraflavons* (siehe oben) besitzt die Formel $C_{14}H_6Na_2O_4$, $5H_2O$; sie verliert 4 Mol. Wasser bei 120°; das fünfte Molekül entweicht erst bei 250°. Die *Acetylverbindung* krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 228°. Von Alkalien wird der Farbstoff erst bei 200° in *β-Oxyanthraflavon (β-Oxyanthraxanthin)* verwandelt. Die Oxyverbindung wird durch den in heifsem Wasser fast unlöslichen Barytlack gereinigt; sie besteht aus einem rothen, sehr hoch schmelzenden Krystallpulver, welches in Essigsäure, Alkohol und concentrirter Schwefelsäure löslich, in siedendem Wasser kaum löslich ist. Die rothe alkalische Lösung entfärbt sich an der Luft nach und nach; eine Lösung, welche 10 mg in 50 ccm enthält, zeigt in 8 mm dicker Schicht nur das Roth von A—C, bei abnehmender Schichtendicke erscheinen bei D und zwischen E und F helle Linien resp. Streifen. Die Thonerdebeizen sind roth, die Eisenbeizen grauviolett; dieselben sind gegen siedendes Seifenwasser und gegen Kaliumeisencyanür gleich beständig.

Nach H. v. Perger (1) entstehen bei der Einwirkung von *Ammoniak* auf *Alizarin* nicht weniger wie sechs Körper, von dem Alizarinimid Liebermann's und Troschke's (2) abgesehen, die sich durch ihr Verhalten gegen Ammoniak in zwei Gruppen trennen lassen. In Ammoniak lösen sich *Amidooxyanthrachinon* und *Amidoerythrooxyanthrachinon*, von denen das letztere in kaltem Barytwasser fast unlöslich ist. Die in Ammoniak unlöslichen Körper lösen sich nur zum Theil in Alkohol. Genauer von diesen letzteren Substanzen wurde nur *o-Diamidoanthra-*

(1) J. pr. Chem. [2] **18**, 116 bis 192; vgl. JB. f. 1877, 586. — (2) JB. f. 1875, 450.

chinon untersucht. Ferner constatirte v. Perger, das Resultat der erwähnten Reaction hänge nicht von der Dauer der Einwirkung, sondern von der Menge des Ammoniaks ab; die Angaben Liebermann's und Troschke's über das *Amidooxyanthrachinon* wurden vollständig bestätigt gefunden (1). — Die Ausbeute an *o-Diamidoanthrachinon* ist am besten, wenn 2,3 bis 2,6 Theile Ammoniak auf 1 Thl. Alizarin 5 bis 25 Stunden bei 170 bis 180° einwirken. Dieses Diamin wird am bequemsten durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, oder dadurch, dafs man sein leicht zersetzbares Chlorhydrat durch Zufügen concentrirter kalter Salzsäure zu seiner alkoholischen oder ätherischen Lösung darstellt und dieses Salz durch Wasser zersetzt. Das Diamin bildet blaue Flocken oder tiefblaue Nadeln, welche Metallglanz besitzen nnd in Alkohol, Aether, Eisessig mit blauer, in Kalilauge mit violetter Farbe löslich sind; auf Zusatz von Kalilauge zu der alkoholischen Lösung färbt sich diese roth. Auch in concentrirter Schwefelsäure ist die Substanz unverändert und zwar mit gelbbrauner Farbe löslich. Bei 130° tritt Zersetzung der Verbindung ein; bei höherer Temperatur verkohlt dieselbe. Durch längeres Kochen mit Wasser, durch Schmelzen mit Kalihydrat oder längeres Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird dieses *Alizarindiamid* in Alizarin, durch salpetrige Säure wird es in *Erythrooxyanthrachinon* verwandelt, durch Kochen mit Kalilauge oder mit Salzsäure in *Amidoerythrooxyanthrachinon* übergeführt. Alizarindiamid färbt gebeizte Zeuge nicht, dagegen Seide nach längerer Zeit echt graublau. — Dieses Diamid ist isomer mit der von Böttger und Petersen dargestellten Verbindung (2). — *β-Amidoerythrooxyanthrachinon* (*β-Alizarinamid*) (3), am bequemsten aus dem Diamid durch Kalilauge erhalten, bildet ein chromrothes Pulver oder, aus Alkohol krystallisirt, braune Nadeln, die bei 150 bis 153° sublimiren, bei

(1) JB. f. 1876, 509. — (2) JB. f. 1871, 719. Diese Verbindung, *α-Diamidoanthrachinon*, verkohlt beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure; beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie Alizarin; hierbei findet wohl eine sogenannte „Umlagerung" statt. — (3) Vgl. S. 670.

höherer Temperatur zum Theil sich zersetzen. In Wasser ist es unlöslich; in Aether, Eisessig, concentrirter Schwefel- und Salzsäure löst es sich auf; diese Lösungen zeigen gelbbraune oder rothbraune Farbentöne. Die *Salze* dieses Amidooxychinons sind violettblau gefärbt und sind in kaltem Wasser schwer löslich. Beim Schmelzen mit Alkali und beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure geht β-Alizarinamid in Alizarin über. Ein bis zwei Stunden mit Essigsäureanhydrid auf 110° erhitzt, liefert es *β - Acetamidoerythrooxyanthrachinon* $C_{14}H_6O_2(OH)(NHC_2H_3O)$, welches aus kleinen braungelben, bei 242° schmelzenden Nadeln besteht; dasselbe löst sich in Alkalien mit violetter Farbe; aus diesen Lösungen wird es durch Säuren in braunen Flocken abgeschieden; beim Kochen ihrer alkalischen Lösungen spaltet sich diese Verbindung unter Wasseraufnahme in ihre Bestandtheile. Aehnlich verhält sich *α-Acetamidooxyanthrachinon*, welches aus dem von Liebermann und Troschke dargestellten Amid erhalten wird; es bildet gelbe, musivgoldähnliche Blättchen, löst sich in Alkalien mit braungelber Farbe und schmilzt bei 170°. In Barytwasser löst es sich mit violettrother Farbe; im Vacuum läfst sich das *Baryumsalz* in kleinen violetten Krystallen erhalten; die *Baryumverbindung* dagegen von β-Acetamidooxyanthrachinon ist ein sehr schwer löslicher violettblauer Niederschlag. Aus alkalischen Lösungen wird α-Acetamidooxyanthrachinon in hochgelben Flocken abgeschieden. — Ueber zwei andere Verbindungen, von denen eine in Ammoniak unlöslich, in Alkohol mit rother Farbe löslich ist, von denen die andere weder in Alkohol, noch in Ammoniak, wohl aber in concentrirter Schwefelsäure sich löst, kann hier um so weniger berichtet werden, als die erste Substanz nach v. Perger eine einheitliche nicht zu sein scheint, die andere nur wenig untersucht ist; der letzteren unlöslichen indifferenten Verbindung kommt vielleicht die Formel $(C_{14}H_6O_2NH_2)_2NH$ zu; sie wäre demnach *Dianthrachinonamidoïmid*. — Beim Schmelzen von *Anthrachinondisulfosäuren* mit Aetzkali gehen die Bildungen von Oxysulfosäure, von *Anthraflavinsäure* und *Flavopurpurin* einander parallel. Selbst wenn bereits grofse Mengen von Flavo-

purpurin vorhanden sind, finden sich in der Schmelze noch gewisse Quantitäten von Disulfosäure, auch dann, wenn die intermediäre Oxysulfosäure bereits fast vollständig in ein Trihydroxylderivat übergeführt worden ist. Diese Uebergänge der beiden isomeren *Anthrachinondisulfosäuren* studirte v. Perger eingehend. Zur Reinigung der *Monooxyanthrachinonsulfosäuren* wird die Lösung der Schmelze mit Baryumchlorid versetzt, die blaue Fällung mit Salzsäure behandelt und die filtrirte salzsaure Lösung eingeengt, wobei die gelben Barytsalze der Sulfosäuren auskrystallisiren. Diese Salze zersetzt man mit Schwefelsäure, extrahirt die Lösungen mit Aether, wodurch *Anthra-* resp. *Flavopurpurin* entfernt werden, und behandelt die schwefels. Lösungen successive mit Bleizucker und Schwefelwasserstoff. Die *Baryt*salze müssen durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser von schwer löslichen Verunreinigungen getrennt werden. Die charakteristischsten Reactionen der beiden Oxysulfosäuren sind die folgenden :

	Oxyanthrachinonsulfosäure aus α- Anthrachinondisulfosäure :	Oxyanthrachinonsulfosäure aus β- Anthrachinondisulfosäure :
Mit Natron	blaue Lösung	blaue Lösung.
Mit Aetzbarytlösung	violettblaue Fällung	violettblaue Fällung.
Mit Ammoniak	blaue Lösung	violette Lösung.
Mit Baryumchlorid	gelbe Fällung	gelbe Fällung.
Mit Ferriacetat	braunschwarze Lösung	grünschwarze Lösung.
Mit Natriumacetat	rothviolette Lösung	violette Lösung.

Beim Schmelzen mit Alkali geht die α-Säure in *Flavopurpurin*, die β-Säure in *Anthrapurpurin* über; hiernach ist die Angabe von Gräbe und Liebermann über Bildung von *Alizarin aus Oxyanthrachinonsulfosäure* zu berichtigen (1). Ueberdieſs ist es nach v. Perger viel wahrscheinlicher, daſs den sogenannten Oxyanthrachinonsulfosäuren folgende Formel : $C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3H$ zukomme, daſs sie also *Dioxyanthrachinonsulfosäuren* seien; dem entspricht vor Allem

(1) JB. f. 1871, 684.

die Zusammensetzung der Barytsalze, ferner, dafs aus Monooxyanthrachinon *ähnlich* sich verhaltende Oxysulfosäuren darzustellen (siehe unten) nicht gelang, und dann, dafs Anthraflavinsäure erst bei 200 bis 220° durch Aetzkali in Flavopurpurin sich verwandelt, während dagegen aus der sogenannten Oxysulfosäure letzteres schon bei 130° sich bildet. Auf andere, diesen Gegenstand betreffende Betrachtungen mufs verwiesen werden. — Erhitzt man *Alizarin* mit reiner concentrirter thonerdefreier Schwefelsäure bis auf 120°, so fällt aus der Lösung auf Zusatz von Wasser eine Substanz, die sich in Alkalien mit kirschrother Farbe löst, beim Kochen dieser Lösung und auch schon beim Erhitzen mit Wasser in Alizarin übergeht und welche wahrscheinlich aus einer leicht zersetzlichen *Alizarinsulfosäure* besteht. Wird das Gemenge von Alizarin und Schwefelsäure auf 130 bis 140° erhitzt, so bilden sich vorwiegend *Alizarinpurpursulfosäure* und *Alizarinsulfosäure*. Zu ihrer Trennung wird das mit Wasser versetzte Reactionsproduct von Schwefelsäure befreit, zur Trockne gedampft, mit Wasser aufgenommen und abermals eingedampft. Bei Wiederholung dieser Operation scheidet sich Alizarin aus, welches durch Filtriren und Ausschütteln mit Aether entfernt wird. Schliefslich nimmt man die trockne Masse mit Alkohol auf, aus welchem nach längerer Zeit gelbe Alizarinpurpursulfosäure sich absetzt, während die andere Sulfosäure in Lösung bleibt. Die Purpursulfosäure ist in siedendem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in gelben Krystallen. Die wichtigsten Reactionen der beiden Säuren sind folgende :

	Alizarinsulfosäure.	*Alizarinpurpursulfosäure.*
In Wasser	leicht mit gelbbrauner Farbe löslich	nur in heifsem Wasser und mit rein gelber Farbe löslich.
In Alkohol	leicht löslich	schwer löslich.
In concentrirter Schwefelsäure	mit brauner Farbe löslich, durch Wasser daraus nicht fällbar	mit gelbrother Farbe löslich, durch Wasser daraus in gelben Flocken fällbar.

	Alizarinsulfosäure.	*Alizarinpurpursulfosäure.*
In Aetzkali	violette Lösung, beim Kochen unverändert	violette Lösung, beim Kochen blau werdend.
In Ammoniak	violette Lösung	purpurne Lösung.
Mit Barytwasser	rothviolette Fällung	blaue Fällung.
Mit Baryumchlorid in salzs. Lösung	gelbe Lösung; krystallisirt erst beim Concentriren	gelbe, in heifsem Wasser schwer lösliche Fällung.
Mit Kupfersalzen	violette Fällung	purpurne Fällung.
Mit schmelzenden Alkalien	Einwirkung erst über 180°; der entstehende Körper löst sich in Alkalien mit schmutzigrother Farbe; Alizarin bildet sich nicht	die anfangs blaue Schmelze wird bei 130 bis 140° roth, unter Bildung von *Purpurin.*

Monooxyanthrachinonsulfosäure, durch Erhitzen von rauchender Schwefelsäure und Monooxyanthrachinon auf 120° erhalten, ist in kaltem Wasser nur schwer und mit hellgelber Farbe löslich; das *Natrium*salz löst sich schwierig in überschüssigem Natronhydrat; die rothbraune ammoniakalische Lösung giebt mit Barythydrat einen rothbraunen, mit Baryumchlorid einen gelben Niederschlag. Beim Schmelzen mit Alkali tritt bei 150° Rothfärbung, bei 190° Zersetzung ein; ein Farbstoff bildet sich hierbei nicht. — *Erythrooxyanthrachinonsulfosäure* ist in Wasser und Alkohol mit gelber, in Aetzkali mit rothgelber Farbe löslich; die gelben oder rothen *Baryumsalze* sind schwer löslich; das gelbbraune *Bleisalz* ist in heifsem Wasser löslich. Gegen schmelzende Alkalien verhält sich diese Säure wie die vorige; die Schmelze ist in diesem Fall mehr violett gefärbt. *Amidooxyanthrachinonsulfosäure* bildet ziegelrothe Krystalldrusen, *Amidoerythrooxyanthrachinonsulfosäure* Nadeln mit grünem Metallglanz; ihre Reactionen sind die folgenden :

	α-Amidooxyanthrachinon-sulfosäure :	β-Amidoerythrooxyanthrachinonsulfosäure :
Wässerige Lösung	rothbraun	rothbraun.
Mit Aetznatron	violett	purpurn.
Mit Aetzbaryt	violettblaue Fällung	rothviolette Fällung.
Mit Baryumchlorid	rothbraune Fällung	violettrothe Fällung.
Mit Kupferacetat	rothbraune Fällung	violblaue Fällung.
Mit Eisenacetat	ebenso	ebenso.
Mit Eisenbeizen	schwachbraun	gelb.

Durch salpetrige Säure werden diese Amidoverbindungen, die übrigens erst durch schmelzende Alkalien angegriffen werden, in die oben beschriebenen, aus Monooxyanthrachinon direct erhaltenen Oxysulfonsäuren übergeführt. Die so erhaltene β-Oxysulfosäure liefert beim Schmelzen mit Alkali neben Anthrapurpurin sehr geringe Mengen eines in Aether löslichen Farbstoffs, der von Alkalien mit violettrother Farbe aufgenommen wird. Sonach scheinen auch bei der Darstellung der Oxyanthrachinonsulfosäuren stets je zwei isomere Sulfosäuren zu entstehen : die eine, in gröfserer Menge vorhanden, wird bei 180° in eine Dioxysulfosäure, bei höherer Temperatur in ein Trioxyanthrachinon verwandelt, welches in Alkalien sich mit rothbrauner Farbe löst; die zweite, in kleinerer Menge vorhandene Sulfonsäure wird durch Schmelzen leicht in einen Farbstoff übergeführt.

Th. Diehl (1) stellte durch Erhitzen von *Tribromanthrachinon* (1 Thl.) und *Aetznatron* (2 Thl.) auf 200 bis 210° *Purpurin* dar (2). Die Ausbeute an letzterem war eine sehr gute (3), sie verringerte sich bei Anwendung von Kalihydrat; in diesem Fall verläuft die Reaction schneller und bei niederer Temperatur und es bildet sich ein *Oxypurpurin* $C_{14}H_8O_6$. Die Oxydation des Purpurins durch Kalihydrat beginnt gegen 210° und wird bei 240° rasch vollständig. Durch Ueberführung des aus der Schmelze durch Säuren abgeschiedenen Oxychinons in das Acetylderivat und Verseifen des letzteren wurde reines Oxypurpurin

(1) Ber. 1878, 183. — (2) Vgl. diesen Bericht : Gebromte Anthrachinone S. 656. — (3) Der Ersatz der Bromatome durch Hydroxylgruppen scheint successive zu geschehen.

erhalten, welches bei 290° noch nicht schmilzt, bei höherer Temperatur als brauner Anflug sublimirt, sich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol und in Wasser löst und welches aus Eisessig in kleinen braunrothen Nadeln krystallisirt. Beizen färbt es nur schwach an, in Alkalien löst es sich mit braunrother Farbe; durch zwölfstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 225° bildet sich *Acetyloxypurpurin*; dasselbe schmilzt über 240°. — Beim Schmelzen von *Tetrabromanthrachinon* (1) mit Aetzalkalien entsteht ein *Trioxyanthrachinon*, welches keine färbenden Eigenschaften besitzt. Es löst sich in Alkalien, concentrirter Schwefelsäure und in Eisessig sowie Alkohol mit braunvioletter und braunrother Farbe und krystallisirt aus Eisessig in kleinen verfilzten hellbraunen Nadeln. — *Pentabromanthrachinon* (1) wird durch Aetzkali in complicirterer Weise zersetzt.

Nach E. Schunck und H. Römer (2) bilden sich bei Einwirkung von concentrirter *Schwefelsäure* auf *Oxybenzoësäure* (3) drei *Dioxychinone*: *Anthraflavinsäure*, in vorwiegender Menge entstehend, *Metabenzdioxyanthrachinon* (4) und *Anthrarufin*. Die Trennung dieser Substanzen ist eine ziemlich langwierige. Der in Wasser unlösliche, mit heifsem Wasser gut ausgewaschene Theil des Rohproducts giebt an Barytwasser, bei wiederholtem Behandeln mit diesem, Anthraflavinsäure und Metabenzdioxyanthrachinon ab. Salzsäure fällt aus den Auszügen eine gelbgrüne Masse, deren heifse alkoholische Lösung mit Bleiacetat einen geringen schwarzen Niederschlag giebt und aus welcher, nach Filtration und Versetzen mit wenig Essigsäure, die beiden Oxychinone sich abscheiden. Heifses Benzol löst von letzteren nur *Metabenzdioxyanthrachinon*. Beim Erhitzen des in Barytwasser unlöslichen Theiles sublimirt *Anthrarufin*, welches durch Behandeln mit Barytwasser und Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt wird. — *Isoanthraflavinsäure* (5) wurde bei dieser Reaction weder mit stärkerer oder schwächerer Säure, noch bei höherer oder

(1) Vgl. diesen Bericht : Gebromte Anthrachinone S. 656. — (2) Ber. 1878, 969, 1176. — (3) Barth und Senhofer, JB. f. 1873, 692. — (4) JB. f. 1877, 592. — (5) Rosenstiehl, JB. f. 1877, 592.

niederer Temperatur erhalten. Aehnlich wie Schwefelsäure wirkt Chlorzink. — *Metabenzdioxyanthrachinon* schmilzt bei 291 bis 293°, sublimirt unzersetzt und krystallisirt aus Alkohol in gelben wasserfreien Nadeln. In Eisessig, Benzol, Aether, Chloroform und in Alkalien löst es sich mit gelber, in Schwefelsäure mit braungelber Farbe und zwar zeigt die Lösung in letzterer Substanz keine Absorptionsstreifen. In Wasser und Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich. Die Farbe der Lösungen ist bei diesem Chinon eine viel gesättigtere als wie bei Anthra- und Isoanthraflavinsäure in denselben Medien. — Das *Barytsalz* bildet lange glänzendrothe Nadeln, die bei gelindem Erwärmen Krystallwasser verlieren nnd dann in Wasser fast unlöslich sind. Das *Kalksalz* ist unlöslich; das *Blei-* und das *Kupfersalz* sind in Alkohol löslich. Von Chlorkalk wird das Chinon nicht angegriffen; beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht aus ihm *Metabenzdioxyanthrachinondiacetat* $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$, welches feine Nadeln bildet, die sich beim Stehen in der Mutterlauge zu grofsen rhombischen Krystallen vereinigen, abfiltrirt dagegen zu einem gelben Pulver zerfallen. Dieses Acetat schmilzt bei 199° unter Zersetzung und es löst sich nicht in kalten Alkalien. Durch heifse Kalilauge wird es in seine Componenten gespalten; das Chinon geht dabei sehr leicht in *Isopurpurin* über (1). — *Anthrarufin* schmilzt bei 280°; es krystallisirt aus Alkohol in gelben, quadratischen, stark irisirenden Tafeln, aus Chloroform in Prismen. In Benzol löst es sich leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff wenig, in Wasser fast nicht. Aus Eisessig wird es in charakteristisch sägeförmigen Krystallen erhalten, die in dünner Schicht das Licht mit gelber, in dicker mit rother Farbe durchlassen. Die Lösung fluorescirt schwach grün. Die Lösungen in concentrirter Schwefelsäure sind kirsch- oder carmoisinroth, zeigen kermesfarbene Fluorescenz und geben neben zwei scharfen Absorptionsstreifen einen schwachen dritten. 1 Thl. Chinon in 1000000 Thl. Schwefelsäure gelöst giebt noch

(1) JB. f. 1876, 462. Isopurpurin = Anthrapurpurin.

eine deutliche Absorption und carmoisinrothe Färbung. Durch Salpetersäure oder salpetrige Säure schlägt die Farbe in Gelb um und die Absorption verschwindet. Bei starkem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird Anthrarufin in ein in Wasser lösliches Product verwandelt. Anthrarufin löst sich mit gelber Farbe in Kalilauge; in Ammoniak und kohlensaurem Natron ist es fast unlöslich; der Barytlack und der Kalklack sind carmoisinroth gefärbt. Alkoholisches Kupferacetat liefert mit dem Chinon einen braunen Niederschlag; von Chlorkalk wird Anthrarufin nicht angegriffen. Das Chinon färbt Thonerde- und Eisenbeizen nicht an; es liefert ein Nitroproduct und seine Lösung in Kalilauge wird beim Kochen mit Zinkstaub in eine grüne, stark fluorescirende verwandelt. — *Anthrarufindiacetat*, durch Erhitzen der Componenten auf 200° erhalten, schmilzt bei 245° unter Zersetzung; es krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadeln. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie Anthrarufin selbst. — Beim Schmelzen von Kalihydrat und *Anthrarufin* erhält man ein *Purpurin*, welches von den bis jetzt bekannten *verschieden* zu sein scheint. Dasselbe sublimirt in braunrothen Nadeln, die sich in Kalilauge mit indigoblauer, in Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen und welche mit den alkoholischen Acetaten von Blei resp. Kupfer einen blauvioletten Niederschlag resp. eine blaue Lösung geben. — Kocht man Anthrarufin mit Kalilauge, so erhält man je nach der Concentration ein braunrothes oder ein indigoblaues Salz. — *Anthrarufin* wurde auch von C. Liebermann und K. Boeck aus Anthracendisulfosäure erhalten (vgl. diesen JB. : Sulfosäuren).

Nach Girard und Pabst (1) wird *Alizarin* in einer Lösung von Schwefelsäure durch Nitrosulfonsäure (Bleikammerkrystalle) in *Nitroalizarin (Alizarinorange)* verwandelt.

Nach S. Grawitz (2) lassen sich aus *Alizarinblau* durch Reduction der Nitroverbindung zwei *Amidoderivate* erhalten, von denen eins in Alkali löslich, das andere unlöslich ist.

(1) Bull. soc. chim. [2] **29**, 531. — (2) Bull. soc. chim. [2] **29**, 501.

W. L. Lindsay (1) weist, im Hinblick auf die vermeintlichen therapeutischen Eigenschaften der *Chrysophansäure*, welche aus ihrem Vorkommen in Goapulver (2) hervorgehen, auf die reichlichen Mengen von Chrysophansäure hin, die sich in der *Parmelia (Physcia) parietina* finden. Im Anschlufs hieran giebt Er eine, allerdings dem Standpunkte von 1855 angemessene, Uebersicht von dem über Chrysophansäuren Bekannten.

C. Liebermann und P. Seidler (3) haben das *Goa*- oder *Arrarobapulver*, auch *Poh'di Bahia* genannt, untersucht und gefunden, dafs die von Attfield (4) und Holmes (5) daraus als Hauptbestandtheil abgeschiedene vermeintliche *Chrysophansäure* nicht Chrysophansäure, sondern eine dieser sehr nahestehende Substanz ist, für welche Sie den Namen *Chrysarobin* adoptiren. Das Chrysarobin wurde aus dem Goapulver durch kochendes Benzol ausgezogen, wobei 17,5 Proc. Holzfaser zurückblieben; der gröfste Theil schied sich aus dem Benzol als warzigkrystallinisches Pulver ab (etwa $^2/_3$ des Goapulvers betragend). Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig bildet das Chrysarobin kleine gelbe Blättchen, die sich nicht in Wasser und Ammoniak und erst in nicht zu verdünnten Alkalien mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz lösen. Seine Zusammensetzung ist $C_{30}H_{26}O_7$. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert es *Methylanthracen*, welches durch mehrere Derivate (*Anthrachinoncarbonsäure*, *Dibrommethylanthracen* (6), *Tetrabrommethylanthracen*, *Dibrommethylanthrachinon*) charakterisirt wurde. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber (Chrysophansäure mit rother) Farbe; mit Kali giebt es eine braune (Chrysophansäure eine blaue) Schmelze. Schüttelt man die gelbe alkalische Chrysarobinlösung mit Luft, so wird sie roth und enthält nun chrysophans. Kali. Die Chrysophansäure entsteht also

(1) Pharm. J. Trans. [3] 7, 709. — (2) Vgl. den folgenden Artikel. — (3) Ber. 1878, 1603. — (4) JB. f. 1875, 843. — (5) Daselbst, 844. — (6) Der Schmelzpunkt desselben lag bei 138 bis 140°, nicht 156° (O. Fischer, JB. f. 1874, 480).

aus dem Chrysarobin durch Oxydation und zwar, wie die directe Bestimmung des aufgenommenen Sauerstoffs ergab, nach der Gleichung :

$$C_{30}H_{26}O_7 + 2\,O_2 = 3\,H_2O + 2\,C_{15}H_{10}O_4.$$

Man kann sich auf diesem Wege leicht gröfsere Mengen von Chrysophansäure verschaffen. Ebenso liefert das *Acetylchrysarobin* $C_{30}H_{22}O_7(C_2H_3O)_4$ bei der Behandlung mit Eisessig und Chromsäure *Diacetylchrysophansäure*. Die erstere Verbindung, welche durch Kochen von Chrysarobin mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron am Rückflufskühler dargestellt wurde, bildet gelbliche, bei 228 bis 230° schmelzende Prismen. Diese lösen sich in Alkohol schwer und mit schön blauer Fluorescenz, leichter in Eisessig. Die *Diacetylchrysophansäure* $C_{15}H_8O_4(C_2H_3O)_2$, welche auch direct aus Chrysophansäure nach demselben Verfahren erhalten wurde, bildet hellgelbliche, fast farblose Blättchen, leicht löslich in Eisessig und vom Schmelzpunkt 200°. — Durch Erwärmen mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht wird das Chrysarobin sogleich in Tetranitrochrysophansäure übergeführt. Aus diesen Daten ergiebt sich für das Chrysarobin die Constitutionsformel :

```
        CH(OH)        CH3
C6H4<          >C6H<
        CH            (OH)2
        |
        O
        |
        CH            CH3
C6H4<          >C6H<
        CH(OH)        (OH)2
```

wobei die Vertheilung der Methyle und Phenolhydroxyle willkürlich ist. Dafs Attfield mit Seiner zuletzt durch alkoholisches Kali gereinigten Substanz die analytischen Zahlen für Chrysophansäure fand, ist nach Vorstehendem leicht verständlich.

Nach W. H. Perkin (1) bildet sich bei Einwirkung von *Ammoniak* auf *Anthrapurpurin* (2) *Anthrapurpuramid* oder

(1) Chem. News 37, 110; Chem. Soc. J. 1878, 1, 216; Ber. 1878, 515. — (2) JB. f. 1873, 452.

Amidoalizarin (1) $C_{14}H_5O_2(OH)_2NH_2$. Man erhitzt bis auf 160 bis 180°, übersättigt die Lösung mit Salzsäure und reinigt den chocoladefarbenen Niederschlag durch Ueberführen in das *Baryumsalz*, welches in Wasser mit Purpurfarbe sich löst. Das aus diesem gewonnene Chinon setzt sich aus Alkohol in schwarzgrünen Krusten ab, die sich zu einem braunen Pulver zerreiben lassen. Das Chinon ist fast unlöslich in Wasser; von Alkalien wird es mit Purpurfarbe aufgenommen und ist gegen siedende Kalilauge beständig. Mordants werden durch dasselbe nicht gefärbt. — Salpetrige Säure führt Anthrapurpurin in *Isoanthraflavinsäure* über. — Erhitzt man Anthrapurpurin und Ammoniak auf niedrigere Temperatur, so bildet sich eine Verbindung, die durch Säuren und Alkalien leicht in Anthrapurpurin zurückverwandelt wird.

R. Anschütz und F. Japp (2) erhielten bei der *Oxydation* von *Phenanthrenchinon* mit Kaliumpermanganat allein Diphensäure; in alkalischer Lösung bildeten sich *Diphenylenglycolsäure, Diphenylenketon* und Spuren von *Diphensäure*. Die erstere Säure entsteht auch neben Diphenylenketon beim Kochen von Phenanthrenchinon mit sehr verdünnter Natronlauge. Diphenylenketon und Diphensäure lieferten bei weiterer Oxydation *Phtalsäure*; diese wurde auch aus *phenanthrenmonosulfos. Natrium* durch Kaliumpermanganat gewonnen, und ebenso, in alkalischer Lösung, aus *Chrysochinon*. Anschütz und Japp betrachten diese Resultate als Bestätigung der von Fittig und Ostermeyer (3) aufgestellten *Constitutionsformeln* von *Phenanthren* und *Diphenylenketon*.

(1) *Amidoalizarin* ist eine zu Verwirrung Anlafs gebende Bezeichnung; v. Perger nennt *Alizarinamide* die Monooxyverbindungen (vgl. diesen Bericht S. 659), ebenso Liebermann und Troschke, JB. f. 1875, 450. — (2) Ber. 1878, 211. — (3) JB. f. 1873, 393.

Säuren der Fettreihe.

O. J. Kelly (1) hat versucht, die von A. Wurtz (2) angegebene Methode zur *Synthese* aromatischer Säuren (Einwirkung von Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam auf halogenisirte Kohlenwasserstoffe) in der *Fettreihe* zu wiederholen, bis jetzt jedoch nur im *Epichlorhydrin* das Chlor durch den Rest $COOC_2H_5$ ersetzen können. Der hierbei nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix} Cl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,Na = 2\,NaCl + \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2\,.\,COOC_2H_5 \end{matrix}\!\!>O$$

entstehende, mit dem Acetessigäther isomere Aether $C_6H_{10}O_3$ ist eine farblose, leicht bewegliche, bitter schmeckende und stechend riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,9931 bei 21,5°, unlöslich in Wasser und bei 145 bis 150° destillirend. Bei längerem Erwärmen mit Kalilauge zersetzt er sich unter Bildung von Allylalkohol (3) :

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{matrix}\!\!>O + 2\,KHO = K_2CO_3 + C_2H_5OH + \begin{matrix} CH_2\,.\,OH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}\,.$$

Dichlorhydrin (Siedepunkt 172 bis 175°) gab beim Erwärmen mit Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam aufser Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlensäureäther und wenig Aethylen ein bei 225 bis 230° siedendes Oel von der Formel $C_6H_{10}Cl_2O_3$ (4). Dasselbe entsteht wahrscheinlich ohne Mitwirkung des Natriums nach der Gleichung :

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ C(OH)H \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} = HCl + \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ C(OH)COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}.$$

(1) Ber. 1878, 2220. — (2) JB. f. 1869, 551; f. 1870, 682. — (3) Nicht von Epihydrincarbonsäure, wie man nach Hartenstein's (JB. f. 1873, 566) Formel dieser Säure vermuthen sollte. — (4) Reines symmetrisches Dichlorhydrin (Siedep. 174°) lieferte, mit Natriumamalgam behandelt, als Hauptproduct Allylalkohol, wobei eine Umlagerung des zuerst entstehenden

$-CH_2-CHOH-CH_2-$ in $CH_2OH-CH=CH_2$

anzunehmen ist (vgl. Hübner und Müller, JB. f. 1870, 472.

Es wird durch Kalilauge in Glycerin übergeführt :

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ C(OH)COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + 4\,KHO = 2\,KCl + K_2CO_3 + C_2H_5.OH + \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH. \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$$

Durch Erwärmen von *Allylalkoholbromür* (1) und Chlorkohlensäureäther mit Natriumamalgam wurden Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlensäureäther und Propylen erhalten.

C. Böttinger (2) berichtete über die Einwirkung von *Fünffach-Schwefelphosphor* auf einige *organische Säuren. Brenzweinsäure* liefert wesentlich ihr Anhydrid, *Brenztraubensäure* Essigsäure neben unveränderter Brenztraubensäure, *Milchsäure* zerfällt fast vollständig in gasförmige Producte.

A. W. Hofmann (3) sowie A. Bernthsen (4) fanden eine allgemeine und bequeme Methode zur Darstellung von *Thiamiden* in der Einwirkung von Schwefelphosphor auf die Amide. Reibt man nach Hofmann Formanilid (5 Thl.) mit Schwefelphosphor (3 Thl.) zusammen, erwärmt die Mischung 5 bis 10 Minuten auf dem Wasserbade und zieht dann mit verdünnter Natronlauge aus, so scheidet das Filtrat beim Ansäuern mit Salzsäure sogleich weiſse Krystalle von *Thioformanilid* aus. Statt des Formanilids kann man auch, jedoch nicht mit Vortheil, ameisens. Anilin verwenden. W. Simpson stellte auf diese Weise *Thioacetanilid* aus Acetanilid dar. Ebenso erhielt Hofmann aus Acetamid das bei 108° schmelzende *Thioacetamid*. Dasselbe ist äuſserst leicht veränderlich, Säuren wie Basen zerlegen es in Essigsäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff; Platinchlorid giebt damit einen Niederschlag von Platinsalmiak. In Aether ist es leicht löslich (Unterschied vom Acetamid). Aus Formamid und Schwefelphosphor scheint das bisher unbekannte Thioformamid zu entstehen. Bernthsen stellte nach dieser Methode *Benzothianilid* und *Phenylacetothiamid* (Thioalphatoluylamid) (5) dar. Ersteres wurde in sehr beträchtlicher Menge

(1) JB. f. 1872, 500. — (2) Ber. 1878, 1352. — (3) Ber. 1878, 338. — (4) Daselbst, 503. — (5) JB. f. 1875, 669.

aus Benzanilid (2 Thl.) und Schwefelphosphor (1 Thl.), letzteres aus Phenylacetamid (3 Thl.) und Schwefelphosphor (2 Thl.) gewonnen. Hofmann (1) macht hierzu eine die Prioritätsfrage betreffende Bemerkung.

Nach A. W. Hofmann (2) bildet sich das *Thioformanilid* (3) auch durch Zusammenreiben von Formanilid mit Schwefelphosphor (fünffach?). Die Mischung wird fünf bis zehn Minuten auf ein Wasserbad gesetzt, darauf mit Natronlauge versetzt, filtrirt, mit Salzsäure ausgefällt und event. das Präcipitat noch einmal umkrystallisirt. — Auch ameisens. Anilin und Schwefelphosphor liefern Formanilid. — In analoger Weise entsteht *Thiacetanilid* (4) sowie *Thiacetamid* (5). — Thioformamid konnte bis jetzt nicht im reinen Zustande erhalten werden.

M. Dennstedt (6) erhielt *Orthothioameisensäurebenzyläther* $CH(C_7H_7S)_3$ durch Erwärmen von Natriumbenzylmercaptid mit Chloroform am Rückflusskühler als schweres Oel, das beim Erkalten erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 98° erhalten, die sich in Aether, Chloroform und heißem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwerer lösten. Der Aether wird durch rauchende Salzsäure erst bei 250° in Benzylmercaptan und Ameisensäure zerlegt :

$$CH(C_7H_7S)_3 + 2\,H_2O = CH_2O_2 + 3\,C_7H_7\,.\,SH.$$

Die heiße alkoholische Lösung des Aethers giebt mit alkoholischem Platinchlorid einen rothen pulverigen Niederschlag ($CH(C_7H_7S)_3 + 3\,PtCl_4$?), mit Silbernitrat anfangs einen gelben flockigen Niederschlag von *Silberbenzylmercaptid* C_7H_7SAg, bei weiterem Zusatz weiße krystallinische Niederschläge von variirender Zusammensetzung, z. B. $2\,C_7H_7SAg + 3\,AgNO_3$ und $4\,C_7H_7SAg + 3\,AgNO_3$. Dieselben Silberverbindungen werden auch mit einer alkoholischen Lösung von Benzylsulfhydrat erhalten.

Leitet man nach E. Paternò (7) eine Gemenge von *Chlor*

(1) Ber. 1878, 504. — (2) Berl. Acad. Ber. 1878, 265. — (3) JB. f. 1877, 342 und 746. — (4) Daselbst, 668. — (5) Daselbst. Vgl. auch Henry, JB. f. 1869, 610. — (6) Ber. 1878, 2265. — (7) Gazz. chim. ital. 8, 233; Ber. 1878, 1838 (Corresp.).

mit etwas überschüssigem *Kohlenoxyd* durch ein 40 cm langes und 15 mm weites Glasrohr, das mit Stücken von Thierkohle gefüllt ist, so erfolgt die Verbindung beider Gase selbst bei schnellstem Srome und Ausschlufs des Sonnenlichtes mit solcher Energie, dafs es zweckmäfsig ist, die Röhre durch nasse Tücher zu kühlen. Man kann so mit Leichtigkeit in einem Tage 1 kg *Chlorkohlensäureäther* bereiten.

Th. Wilm (1) erhielt bei der Einwirkung von *Chlorkohlensäureäther* und *absolutem Alkohol* auf *Kaliumcyanat* statt der erwarteten Verbindung $NH(CO_2.C_2H_5)_2$ *Allophansäureäther*, *Kohlensäureäther* und *Cyanursäure*. Er giebt die Gleichung :

$$2\,Cl.CO.OC_2H_5 + 2\,KCNO + 3\,C_2H_6O$$
$$= 2\,KCl + 2\,(C_2H_5)_2CO_3 + C_2H_3N_2O_3.C_2H_5.$$

G. Krämer und M. Grodzki (2) haben im Anschlufs an Ihre (3) Untersuchung des rohen Holzgeistes die Mutterlaugen des holzessigs. Natrons untersucht. Sie fanden in denselben : *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Propionsäure*, *normale Buttersäure*, *normale Valeriansäure*, *Crotonsäure* und *Angelicasäure* und machten die Gegenwart noch höherer gesättigter und ungesättigter Säuren wahrscheinlich. Die normale Valeriansäure besafs die von Lieben (4) beschriebenen Eigenschaften. Die Crotonsäure ist ursprünglich zum Theil in der flüssigen labilen Modification (Isocrotonsäure) (5) vorhanden, wie es der Siedepunkt der Säure und des, wie es scheint beständigen, *Aethyläthers* (142 bis 143°) ergiebt. Die erhaltene Angelicasäure weicht von den beiden bekannten Säuren insofern ab, als sie auch bei tagelangem Erhitzen flüssig bleibt (6) und ein flüssiges Dibromid giebt, welches sich gegen Alkali wie das bekannte Bromid verhält (Bildung von Kohlensäure und Crotonylbromid). Das Kalksalz entspricht der Formel $(C_5H_8O_2)_2Ca + 2\,H_2O$. — Die

(1) Ann. Chem. 192, 242. — (2) Ber. 1878, 1356. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 325; daselbst sind Zeile 7 von unten die Worte „unter Mitwirkung von Aldehyd" zu streichen. — (4) JB. f. 1871, 588. — (5) Vgl. JB. f. 1876, 523. — (6) Vgl. Fittig in der JB. f. 1877, 715 angeführten Abhandlung.

sogenannten *Holzöle* enthalten wahrscheinlich neben Ketonen der gesättigten Fettsäuren auch solche der ungesättigten, sowie gemischte Ketone beider Reihen und Condensationsproducte.

C. Hell und O. Mühlhäuser (1) haben bei der Fortsetzung Ihrer (2) Versuche über das *Essigsäuredibromid* gefunden, daſs Schwefelkohlenstoff nicht allein die Bildung dieses Additionsproductes, sondern auch die *substituirende* Wirkung des Broms auf die Essigsäure begünstigt und zwar in einer zu seiner Menge im Verhältniſs stehenden Weise. Aber auch ohne Zusatz von Schwefelkohlenstoff erstarrt eine Mischung gleicher Moleküle Eisessig und Brom nach mehr als 40 stündigem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade zu einer nadelförmigen Krystallmasse, welche entweder das obige Dibromid oder dessen Verbindung mit Bromwasserstoff ist und bei 7 bis 8 tägigem Erhitzen auf dieselbe Temperatur tritt Substitution ein. Jederzeit geht der Bildung von Monobromessigsäure die des Essigsäuredibromids voraus. Hell und Mühlhäuser bestätigten die Beobachtungen von Steiner (3), erhielten aber bei Anwendung gröſserer Mengen Brom die Verbindung $(C_2H_4O_2)_4Br_6(BrH)_2$ in morgenrothen harten strahligen Krystallen, welche erst bei 39 bis 40° schmelzen und sich im Kalkexsiccator trocknen lassen. Sie fanden ferner, daſs auch Chlorwasserstoff, Jod, Phosphor, Schwefel, Aethylbromid entweder sogleich oder nach eintägigem Erhitzen im Wasserbade mit der Bromessigsäuremischung krystallisirte Verbindungen hervorbringen. Die Bromwasserstoff- und Chlorwasserstoffverbindungen gehen schon nach ein- bis zweitägigem Erhitzen im Wasserbade in das Substitutionsproduct über. Bezüglich der Einwirkung von Brom auf Essigäther fanden Hell und Mühlhäuser die Angaben von Schützenberger (4) bestätigt. *Ameisensäure* (von 96,7 Proc.) mischt

(1) Ber. 1878, 241. — (2) JB. f. 1877, 677. — (3) JB. f. 1874, 559. — (4) Ber. 1873, 71 (Corresp.). Da diese Angaben in den JB. nicht übergegangen sind, so mögen sie hier eine Stelle finden : Beim Mischen von Essigäther mit Brom beobachtet man eine Temperaturerhöhung. Das Product behält die Farbe des Broms und krystallisirt nicht durch Kälte. Destillirt man das-

sich mit *Brom* nicht. Auf Zusatz von etwas Schwefelkohlenstoff tritt (bei 10°) innerhalb 12 Stunden vollständige Mischung unter gleichzeitiger stetiger Entwicklung von Bromwasserstoff und Kohlensäure ein. Die aus dem zuerst entstehenden (nicht krystallisirt zu erhaltenden) Additionsproduct etwa sich bildende Monobromameisensäure zerfällt also sofort.

Fr. Kessel (1) hat Seine (2) Untersuchung über *gebromte Essigäther* fortgesetzt. Die früher für den *Dibromessigäther* aufgestellte Formel ist in $CH_2Br\text{-}CO\text{-}OCHBr\text{-}CH_3$ abzuändern; denn bei der Zersetzung mit Alkohol liefert er Monobromessigsäureäther, Crotonaldehyd, Acetal, Aethylbromid und Bromwasserstoff. Crotonaldehyd und Acetal sind als secundäre Producte aufzufassen, entstanden aus anfangs gebildetem Aldehyd, dessen Bildung die Gleichungen

$$CH_2Br\text{-}CO\text{-}OCHBr\text{-}CH_3 + C_2H_5OH$$
$$= CH_2Br\text{-}COOC_2H_5 + CH_3\text{-}CHBr(OH)$$
$$\text{und} \quad CH_3\text{-}CHBr(OH) = HBr + CH_3\text{-}CHO$$

veranschaulichen. Die früher bei der Zersetzung mit Wasser beobachtete Essigsäure kann nur durch Oxydation von Aldehyd entstanden sein. Der Dibromessigäther vereinigt sich mit noch 1 und 2 Mol. Brom bei 120 resp. 160° zu *Tribromessigäther* $C_4H_5Br_3O_2$ und *Tetrabromessigäther* $C_4H_4Br_4O_2$. Durch einen Kohlensäurestrom in der Wärme von absorbirtem Bromwasserstoff befreit, stellen beide Aether ölige, an der Luft stark rauchende, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten dar. Durch Wasser und Alkohol werden sie zersetzt; unter den Zersetzungsproducten finden sich in beiden Fällen solche, welche ammoniakalische Silberlösung reduciren, woraus folgt, daſs beide Aether

selbe im luftverdünnten Raume, so geht bei 40 bis 45° eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $(C_2H_5O \cdot C_2H_3O)_2 + Br_3$ über. Läſst man einen trockenen Luftstrom durch ein beliebiges Gemenge von Essigäther und Brom streichen, so bleibt zuletzt ein Rückstand von $C_2H_5O \cdot C_2H_3O + Br_2$. Bei 140 bis 150° liefert diese Verbindung Aethylbromid, Bromessigsäure und Bromwasserstoff (vgl. Steiner, JB. f. 1874, 560). — (1) Ber. 1878, 1917. — (2) JB. f. 1877, 678.

noch dem Aldehydrest H-C-O- enthalten. Der Tetrabromäther nimmt, jedoch erst bei 170° in zugeschmolzenen Röhren, noch 1 Mol. Brom auf. Der so entstehende *Pentabromessigäther* $C_4H_5Br_5O_2$ ist eine an der Luft kaum rauchende, bei 175 bis 177° ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit. Sein Zersetzungsproduct mit Wasser reducirt Silberlösung *nicht*; mit Alkohol giebt er je 1 Mol. Monobrom- und Dibromessigäther vom Siedepunkt 194° (1), ferner Bromwasserstoff und Spuren gebromter Essigsäure, aber keine Silberlösung reducirende Substanz. Er besitzt daher nach Kessel eine der Formeln

$$CH_2Br-CO-OCBr_2-CHBr_2 \quad \text{oder} \quad CHBr_2-CO-OCBr_2-CH_2Br$$

und wahrscheinlich die erste. Von Steiner's (2) *Pentabromessigäther* ist er verschieden. Mit überschüssigem Brom auf sehr hohe Temperatur erhitzt geht er in *Hexabromessigäther* $C_4H_4Br_6O_2$, eine fast unzersetzt bei 195 bis 198° siedende Flüssigkeit über.

Derselbe (3) hat das Verhalten des *Mono-* und *Dibromessigäthers* gegen Ammoniak untersucht. Der letztere giebt, wie schon Perkin gefunden, bei 154° schmelzendes Dibromacetamid (4) und zwar am besten beim Schütteln mit dem sechsfachen Volum 20 procentigen Ammoniaks. Der Monoäther giebt bei derselben Behandlung unter starker Erwärmung fast nur Bromammonium. Operirt man jedoch bei 0°, so entsteht *Monobromacetamid* $CH_2Br-CONH_2$, welches vom Bromammonium durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol (nicht ganz vollständig) befreit, bei 165° schmilzt. Es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast nicht in Aether.

W. Winogradow's Untersuchung über die Einwirkung von *Bromacetylbromid* auf *Zinkmethyl* und *Zinkäthyl* (5) ist in deutscher Sprache erschienen (6).

A. Claus (7) discutirt die Frage der *Bildung von Dichloressigsäure* aus Chloral und gelangt dabei zu einer, von derjenigen Wallach's (8) etwas abweichenden Auffassung des Vorganges.

(1) Gal, JB. f. 1868, 321. — (2) JB. f. 1874, 560. — (3) Ber. 1878, 2115. — (4) JB. f. 1871, 551 u. f. 1876, 776. — (5) JB. f. 1877, 532. — (6) Ann. Chem. 191, 125. — (7) Ber. 1878, 498. — (8) JB. f. 1877, 328.

A. Claus und R. Weifs (1) theilen Versuche mit, aus welchen hervorgeht, dafs auch bei längerer Einwirkung von reinem *Cyankalium* auf *Dichloressigäther* nicht Amato's (2) Dicarbamidoessigäther, sondern nur Essigsäure und Oxalsäure entsteht. H. Schiff (3) weist darauf hin, dafs Amato (4) Seine Angabe bereits widerrufen, worauf A. Claus (5) replicirt.

A. Clermont (6) stellte *Trichloressigsäureanhydrid* dar durch Wechselwirkung von Trichloressigsäure und Trichloracetylchlorid. Der Siedepunkt desselben (223°) stimmte mit dem von Buckney und Thomsen (7) beobachteten überein.

T. H. Norton und J. Tscherniak (8) versuchten die Darstellung von *Monochloräthylacetamid* $CH_3\text{-}CO\text{-}N{<}^{C_2H_5}_{Cl}$ durch Einleiten von Chlor in stark abgekühltes Aethylacetamid (9), welches Sie durch Vermischen von Aethylacetat und 33 procentiger wässeriger Aethylaminlösung und Destillation nach 14 tägigem Stehen bereiteten. Nachdem die 1 Mol. Chlor entsprechende Gwichtszunahme eingetreten, giefst man die grünliche Flüssigkeit in Eiswasser und sättigt mit kohlens. Kali. Die sich abscheidende Oelschicht ist ein Gemenge von etwa 81 Proc. der gesuchten Verbindung mit 19 Proc. Aethylacetamid. Durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether läfst es sich auf 90 Proc. Gehalt bringen. Das Chloräthylacetamid ist eine stark und campherartig riechende Flüssigkeit, die sich in jedem Verhältnifs in Wasser, Alkohol und Aether löst. Es ist nicht destillirbar und zersetzt sich schon nach einigen Tagen von selbst. Durch *Brom* entsteht ein ähnliches Product.

Nach R. Panebianco (10) ist das *p-Acettoluid dimorph.*

(1) Ber. 1878, 496. — (2) JB. f. 1872, 494. — (3) Ber. 1878, 810 (Corresp.). — (4) JB. f. 1873, 585 und 749. — (5) Ber. 1878, 1043. — (6) Compt. rend. 86, 337. — (7) JB. f. 1877, 684; daselbst ist vor *Trichloressigsäureanhydrid* einzuschalten: „neben Trichloracetylchlorid eine sehr geringe Menge (2 Proc.)“. — (8) Proc. Amer. Chem. Soc. 2, 115; Bull. soc. chim. [2] 30, 105; Compt. rend. 86, 1409. — (9) JB. f. 1869, 603. — (10) Gazz. chim. ital. 8, 426.

Beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung erhielt Er es in monoklinen Krystallen mit den Constanten : a : b : c = 1,21654 : 1 : 0,78885, η = 106°7′20″. Beobachtete Formen : ∞P∞(100), 0P(001), ∞P(110), — P($\bar{1}$11), P∞(011), 2P∞(021). Vollkommen spaltbar parallel 0P, weniger vollkommen parallel ∞P∞. Zwillingsebene parallel 0P. Die Ebene der optischen Achsen ist die Symmetrieebene. Die beobachtete Bissectrix ist positiv und fast senkrecht auf 0P. In einer Spaltplatte nach 0P wurde der Winkel der optischen Achse in Oel für Roth = 106°10′ gefunden ($\rho < v$). Die Dispersion ist sehr schwach. Beim Erkalten einer warmen alkoholischen Lösung oder aus einer übersättigten Lösung wurden dagegen rhombische Krystalle erhalten. Dieselben sind theils durchsichtige Nadeln ohne deutliche Endigung, theils flache Nadeln mit deutlichen Endflächen und in letzterem Falle meistens trübe. Die Messungen ergaben : a : b : c = 0,65147 : 1 : 0,32885. Die beobachteten Formen sind : $\infty\bar{P}\infty$(100), $\infty\breve{P}\infty$(010), 0P(001), ∞P(110), $\bar{P}\infty$(101), $2\breve{P}2$(121). Die durchsichtigen Nadeln zeigen nur $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$ und ∞P. Spaltbarkeit nicht zu beobachten. Die Ebene der optischen Achsen ist $\infty\breve{P}\infty$, die spitze Bissectrix ist normal zu $\infty\bar{P}\infty$. $\rho < v$. Winkel $2H_\alpha$ = 84° für Roth. Der beobachtete Fall von Dimorphismus ist der dritte in der Parareihe (1).

Th. Friederici (2) erhielt bei der Reduction des *m-Nitro-p-trichloracettoluids* mit Zinn und Salzsäure statt der erwarteten dreifach-gechlorten Anhydrobase *Toluylendiamin*, so dafs der Procefs in diesem Falle unter Abspaltung des Acetyls verläuft :

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO_2\\NH\,.\,COCCl_3\end{cases} + 6\,H_2 = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\,.\,HCl\\NH_2\,.\,HCl\end{cases} + \begin{matrix}CH_3\\|\\COOH\end{matrix} + H_2O + HCl.$$

Das Nitrotrichloracettoluid wurde durch Erwärmen von Metanitroparatoluidin und Trichloracetylchlorid, welche schon beim Vermischen heftig auf einander einwirken, in zugeschmolzenen

(1) Lehmann, Paranitrophenol, JB. f. 1877, 549 und Hydrochinon, daselbst, 566. — (2) Ber. 1878, 1970.

Röhren im Wasserbade dargestellt. Der Röhreninhalt wird in sehr verdünnte warme Sodalösung gegossen und die sich abscheidende gelbe Masse aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so hellgelbe, stark glänzende, sechsseitige Blätter, oder lange glatte Prismen vom Schmelzpunkt 54 bis 55° (uncorr.). Das erforderliche *m-Nitro-p-toluidin* stellte Friederici nach der Vorschrift von Kelbes (1) dar. Es schmilzt bei 114°. Aus verdünnter alkoholischer Lösung krystallisirt es in ziegelrothen glänzenden Blättern, aus concentrirter in feinen Nadeln oder langen dicken Prismen. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich in Gestalt rother, aus Krystallnadeln bestehender Flocken. Mäfsig concentrirte Salzsäure löst es beim Erwärmen leicht; aus der erkaltenden Lösung krystallisirt das *Chlorhydrat* $C_6H_3 . CH_3 . NO_2 . NH_2 . HCl$ in hellgelben, gut ausgebildeten Prismen. Durch Wasser wird dasselbe sofort zersetzt. Ebenso verhält sich das *Nitrat* $C_6H_3 . CH_3 . NO_2 . NH_2, HNO_3$, welches sechsseitige, stark glänzende, hellgelbe Täfelchen oder feine Nadeln bildet. Das *Trichloracetylchlorid* (Siedepunkt 118°) wurde theils aus Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid, theils durch Leiten von trockenem Chlorwasserstoff über ein erhitztes Gemenge von Trichloressigsäure und Phosphorpentoxyd bereitet; beide Methoden lieferten annähernd gleiche Ausbeute. Friederici stellte ferner *m-Nitro-p-valeryltoluid* dar. Es bildet lange feine farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 88 bis 89° (uncorr.). Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht es in *Anhydro-valeryldiamidotoluol* $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\ N=C . C_4H_9\\ NH\diagup\end{cases}$ über. Dieses wurde zuerst als ein Oel erhalten, das nach einiger Zeit erstarrte. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es farblose, stark glänzende, meist zu Büscheln vereinigte kurze Prismen. Es schmilzt bei 145 bis 146° (uncorr.) und ist in höherer Temperatur unzersetzt flüchtig. In Wasser ist es unlöslich, in

(1) Inauguraldissertation, Göttingen; vgl. JB. f. 1874, 748.

Alkohol zerfliefslich. Säuren lösen es, scheiden es jedoch beim Einengen unverändert in Oeltröpfchen wieder ab.

C. Brown und E. A. Letts (1) haben Ihre (2) Untersuchung über *Dimethylthetin* ausführlich mitgetheilt. Nachdem in der Einleitung auf die Analogien im Verhalten des Schwefels und des Phosphors hingewiesen worden, wird die Darstellung des bromwasserstoffs. Dimethylthetins genauer beschrieben. Bromessigsäure löst sich in Methylsulfid unter starker Abkühlung. Sobald die Lösung, welche man durch Schütteln befördert, vollendet ist, wird die Flüssigkeit trübe und scheidet die neue Verbindung in Oeltropfen ab; gleichzeitig erwärmt sich die Mischung bis zum heftigen Aufkochen das Methylsulfids, weshalb das Gefäfs zu kühlen und mit einem langen Rückflufskühler zu versehen ist. Nach dem Stehen über Nacht findet sich die Oelschicht erstarrt, während die darüber stehende Flüssigkeit, eine Lösung der neuen Verbindung in Methylsulfid, mit einem Netzwerk weifser Nadeln erfüllt ist. Kleine Antheile der Componenten bleiben stets unverbunden. Das durch Auswaschen mit Aether gereinigte *Dimethylthetinhydrobromat* $CH_2 . COOH(CH_3)_2SBr$ ist eine weifse zerfliefsliche Masse. Es kann aus heifsem Alkohol in grofsen durchsichtigen rechtwinkeligen Tafeln krystallisirt erhalten werden. In Aether ist es unlöslich. Mit *Platinchlorid* giebt es schön orangefarbene Krystalle, mit *Platinbromid* dunkelrothe Krystalle von der Formel $(C_4H_9SO_2Br)_2PtBr_4$, mit Goldchlorid glänzende dunkelrothe Blättchen. Durch nascirenden Wasserstoff (Zinkstaub oder Zink und Salzsäure) wird es gespalten nach der Gleichung:

$$CH_2 . COOH(CH_3)_2SBr + H_2 = CH_3\text{-}COOH + (CH_3)_2S + HBr.$$

Die warme Lösung des Bromids löst Bleihydroxyd; beim Abkühlen der heifsen Lösung scheiden sich silberglänzende Blättchen der Verbindung $C_4H_8SO_2, 2PbBr_2 = BrS(CH_3)_2CH_2 . COOPbBr, PbBr_2$ aus, welche gleichzeitig mit Dimethylthetinhydrat nach der Gleichung:

(1) Edinburgh Soc. Trans. 28 (2. Theil), 571. — (2) JB. f. 1874, 560.

$$4\,C_4H_9BrSO_2 + 2\,Pb(OH)_2 = C_4H_8SO_2,\ 2\,PbBr_2 + 3\,C_4H_{10}SO_3 + H_2O$$

entstehen. Kupferoxyd löst sich in der heifsen Lösung des Bromids mit dunkelblauer Farbe. Theils durch Zersetzung des Bromids mit Silbersulfat resp. Silbernitrat, theils aus dem freien Dimethylthetin (siehe unten) wurden noch folgende Salze dargestellt, welche wie das Bromid sauer schmecken und Lackmus röthen. *Sulfat* $(C_4H_9SO_2)_2SO_4$. Weifse krystallinische Masse, nicht zerfliefslich und unter allen Salzen des Dimethylthetins in Wasser am wenigsten löslich, jedoch erst aus der syrupösen Lösung auskrystallisirend. In Alkohol ist es sehr wenig löslich. *Nitrat* $C_4H_9SO_2NO_3$. Grofse farblose Krystalle, die sich bei 100°, sowie beim Kochen der Lösung zersetzen. *Chlorid* $C_4H_9SO_2Cl$, aus dem Sulfat durch Chlorbaryum erhalten, bildet eine farblose krystallinische zerfliefslicheMasse, sehr leicht in Wasser, viel weniger in Alkohol löslich. Mit *Platinchlorid* giebt es das Doppelsalz $(C_4H_9SO_2Cl)_2PtCl_4 + 2\,H_2O$, welches aus siedendem Wasser in orangefarbenen Nadeln krystallisirt. Das normale Jodid scheint nicht zu existiren. Ein *Hemijodid* :

$$JS(CH_3)CH_2\text{-}COO\text{-}S(CH_3)_2CH_2\text{-}COOH$$

wird in fast farblosen krystallinischen Krusten erhalten durch langsame Verdunstung einer concentrirten wässerigen Lösung von freiem Dimethylthetin mit der genau äquivalenten Menge frisch destillirter Jodwasserstoffsäure. Ein *Polyjodid* $C_4H_9SO_2J + J_2$ scheidet sich in Krystallen vom Aussehen des Kaliumpermanganats aus, wenn man verdünnte Jodwasserstoffsäure längere Zeit mit der Base in Berührung läfst. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Beim Erwärmen von Dimethylthetin mit Jodwasserstoffsäure wird Jod ausgeschieden. Das freie Dimethylthetin $(CH_3)_2S(OH)CH_2COOH$ wird durch Zersetzung des Bromids mit Silberoxyd oder des Sulfats mit Barymhydrat oder Baryumcarbonat erhalten und bildet grofse farblose zerfliefsliche Krystalle. In Alkohol ist es weniger löslich als in Wasser und krystallisirt aus der heifsen Lösung beim Erkalten. Es besitzt einen anfangs brennenden, dann salzigen Geschmack und ist eine nur schwache Base, die sich weder mit Kohlensäure noch mit Cyanwasserstoffsäure verbindet. Bei 100° zer-

setzt es sich. Bei längerem Stehen (8 bis 9 Tage) im Vacuum über Schwefelsäure wird es unter Verlust von Wasser undurchsichtig und entspricht nun der Formel $(CH_3)_2S\langle{}^{-O-}_{CH_2-CO}\rangle$ oder auch der verdoppelten.

E. A. Letts (1) hat im Anschluſs an die im vorigen Artikel besprochene Untersuchung weitere *Homologe des Dimethylthetins* dargestellt, indem Er Bromessigsäure auf Aethyl-, Propyl-, Isobutyl- und Isoamylsulfid einwirken lieſs. Die Reaction verläuft auch bei diesen nach der allgemeinen Gleichung :

$$\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ | \\ S \\ | \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix} + Br\text{-}CH_2\text{-}COOH = Br\text{-}\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ | \\ S \\ | \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix}\text{-}CH_2\text{-}COOH,$$

aber die Intensität und Vollständigkeit der Reaction nimmt ab mit dem Aufsteigen in der homologen Reihe, so daſs sie beim Amylsulfid erst beim Erwärmen eintritt und sich auf weniger als die Hälfte des Sulfids erstreckt. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt nimmt gleichzeitig die Krystallisirbarkeit der erhaltenen Derivate ab, so daſs nur folgende Körper im festen Zustande beobachtet wurden. *Diäthylthetinbromid* krystallisirt aus Alkohol in groſsen farblosen Prismen und löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Mit Bleihydroxyd gekocht giebt es die *Bleiverbindung* :

$$C_6H_{12}SO_2,\ 2\,PbBr_2 = Br\text{-}S(C_2H_5)_2\text{-}CH_2\text{-}COPbBr,\ PbBr_2,$$

welche hübsche Büschel von Nadeln oder schmalen Tafeln bildet. Das durch successive Einwirkung von Silbersulfat und Baryumchlorid aus dem Bromid dargestellte *Diäthylthetinchlorid* giebt mit *Platinchlorid* dunkelorangefarbene Krystalle der Formel $(C_6H_{13}SO_2Cl)_2PtCl_4$. Das *Dipropylthetinbromid* liefert mit Bleihydroxyd oder Bleicarbonat gekocht zwei in Nadeln krystallisirende Verbindungen $C_8H_{16}SO_2$, 2 $PbBr_2$ und $C_8H_{16}SO_2$, 3 $PbBr_2$.

(1) Edinburgh Soc. Trans. 28 (2. Theil), 583.

Vom *Diisobutylthetinbromid* wurden ebenso zwei Verbindungen $C_{10}H_{20}SO_2$, $3 PbBr_2$ und $C_{10}H_{20}SO_2$, $5 PbBr_2$ erhalten. Das *Diisoamylthetinbromid* gab keine feste Verbindung. — Letts untersuchte ferner das Verhalten der *Dimethylthetinverbindungen* beim Erhitzen. Er fand, daſs das Bromid hierbei in Thiodiglycolsäure, Trimethylsulfinbromid und Methylbromid zerfällt:

$$2\,Br\text{-}S(CH_3)_2\text{-}CH_2\text{-}COOH = S(CH_2\text{-}COOH)_2 + BrS(CH_3)_3 + CH_3Br,$$

das Sulfat dagegen in Trimethylsulfinsulfat und Kohlensäure:

$$SO_4\left\langle\begin{matrix} S(CH_3)_2\text{-}CH_2\text{-}COOH \\ S(CH_3)_2\text{-}CH_2\text{-}COOH \end{matrix}\right. = SO_4\left\langle\begin{matrix} S(CH_3)_3 \\ S(CH_3)_3 \end{matrix}\right. + 2 CO_2$$

und ebenso das freie Dimethylthetin in Trimethylsulfincarbonat, Kohlensäure und Wasser (1):

$$2\,HO\text{-}S(CH_3)_2\text{-}CH_2\text{-}COOH = CO_3[S(CH_3)_3]_2 + H_2O + CO_2.$$

In Gemeinschaft mit A. Richardson studirte Letts ferner das Verhalten der Dimethylthetinverbindungen gegen Oxydationsmittel (2) und fand es gleich dem des Methylsulfids. Dimethylthetin wird durch starke Salpetersäure in *Methylsulfonsäure* $CH_3 . SO_3H$ und *Dimethylsulfon* $(CH_3)_2SO_2$ übergeführt, während bei Einwirkung von übermangans. Kali nur das letztere entstand. Dimethylthetinbromid lieferte bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure freies Brom und Methylsulfonsäure, ebenso Diäthylthetinbromid *Aethylsulfonsäure*. Bei anhaltendem Kochen mit Alkohol erleidet das Dimethylthetinbromid, wie Letts, W. J. Nicol und J. E. Baker fanden, dieselbe Zersetzung, welcher es beim Erhitzen für sich unterliegt (siehe oben). — Mit Benzylsulfid, Allylsulfid und Aethylensulfid verbindet sich die Bromessigsäure nicht zu Thetinen, sondern es tritt eine Reaction unter Austausch von Brom und Schwefel statt, so daſs einerseits

(1) Letts hat die Gase, welche sich beim Erhitzen des Dimethylthetinbromids reichlich entwickeln, nicht auf Kohlensäure geprüft, so daſs eine gleichzeitige der des Sulfats analoge Zersetzung nicht ausgeschlossen ist. — (2) Proceedings 9, 508.

Benzylbromid, Allylbromid und Aethylenbromid, andererseits stets Thiodiglycolsäure gebildet wird. Gemeinschaftlich mit J. N. Collie hat Letts endlich die Einwirkung von Methylsulfid auf halogenisirte Essigsäureäthyläther untersucht. Beim Jodessigsäureäther tritt (wie oben) ein Austausch der Bestandtheile ein, jedoch wird im Methylsulfid zuerst *eine* Methylgruppe durch CH_2-$CO_2C_2H_5$ ersetzt:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}S + JCH_2.CO_2C_2H_5 = \left.\begin{matrix}CH_2.CO_2C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}S + CH_3J.$$

Die so entstehende intermediäre Verbindung, *Methylthioglycolsäureäther* wurde durch die Analyse des durch Verseifung erhaltenen Baryt- und Natriumsalzes, als solche erkannt. Sie bildet das Hauptproduct und geht nur zum kleinen Theile durch eine zweite Phase der Reaction in Thioglycolsäure über:

$$\left.\begin{matrix}CH_2.CO_2C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}S + JCH_2.CO_2C_2H_5 = \left.\begin{matrix}CH_2.CO_2C_2H_5\\CH_2.CO_2C_2H_5\end{matrix}\right\}S + CH_3J.$$

Diese beiden Reactionen sind genau analog der successiven Bildung von Glycocoll, Diglycolamid- und Triglycolamidsäure bei der Einwirkung von Bromessigsäure auf Ammoniak. Das entstehende Methyljodid verbindet sich mit dem überschüssigen Methylsulfid zu Trimethylsulfinjodid. Gleichzeitig findet Jodabscheidung statt, für welche es bisher an einer Erklärung mangelt. Ganz anders verhält sich der Bromessigsäureäther gegen Methylsulfid. Der Procefs verläuft hier unter denselben Erscheinungen wie bei der Bromessigsäure und es bildet sich der *Aethyläther des Dimethylthetinbromids* Br-$S(CH_3)_2CH_2.COOC_2H_5$, welcher weifse perlmutterglänzende, äufserst hygroskopische Blättchen darstellt, die sich sehr leicht in Alkohol lösen. Die wässerige Lösung giebt mit *Platinchlorid* einen gelben krystallinischen Niederschlag von $[BrS(CH_3)_2CH_2COOC_2H_5]_2PtCl_4$, welcher aus siedendem Wasser in hellorangefarbenen Blättchen krystallisirt. Die Lösung der durch Silberoxyd in Freiheit gesetzten Base gab mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches im Aussehen und der Zusammensetzung dem Platindoppelsalz des Dimethylthetinchlorids $[BrS(CH_3)_2CH_2.COOH]_2PtCl_4 + 2H_2O$ entsprach;

es ist also wahrscheinlich, dafs der Aethyläther des Dimethylthetins beim Erhitzen mit Silberoxyd verseift wird. Beim Erhitzen von *Chloressigsäureäther* mit Methylsulfid im zugeschmolzenen Rohr wurden farblose strahlige Krystallnadeln erhalten, deren Lösung mit Platinchlorid kleine hellorangefarbene Tafeln mit 30,5 Proc. Platingehalt gab (1).

T. H. Norton und J. Tscherniak (2) bereiten *Glycolid*, indem Sie völlig wasserfreies monochloressigs. Natron (dargestellt durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Monochloressigsäure und Natriumäthylat und Trocknen des Niederschlages bei 100°) 2 Tage unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 150° erhitzen, wobei zu beachten ist, dafs das Salz in dünner Schicht ausgebreitet sei und öfters umgerührt werde. Das Salz zersetzt sich hierbei, wie Kekulé fand, in Chlornatrium und Glycolid. Nach vollständigem Auswaschen und Trocknen bei 200° ist das Glycolid rein. (Ausbeute 80 Proc. des berechneten.) Es stellt ein leichtes weifses Pulver dar, das auch durch kochendes Wasser nur sehr langsam in Glycolsäure übergeht und in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Essigsäureanhydrid und Nitrobenzol, unlöslich ist. Es schmilzt bei 220°. Bei trockener Destillation sowie beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid zersetzt es sich in Wasser, Kohlenstoff und Kohlenoxyd. Ammoniak führt es in *Glycolamid* (3) über, Aethylamin in das von Heintz (4) beschriebene *Glycoläthylamin*, Anilin beim Erhitzen auf 130° in *Glycolphenylamin* $C_2H_3O_2 . NHC_6H_5$.

(1) Vielleicht $[Cl-S(CH_3)_2CH_2 . COOH]_2PtCl_4$ (Pt = 30,37 Proc.)? Die Verseifung könnte durch Feuchtigkeit der angewandten Substanzen bei dem lange anhaltenden Erhitzen (1 bis 2 Tage auf 100°) bewirkt sein. *S.* — (2) Proc. Amer. Chem. Soc. **2**, 118; Bull. soc. chim. [2] **30**, 102 u. 109; Compt. rend. **86**, 1332; **87**, 80. — (3) Norton und Tscherniak versuchten vergeblich das Glycolamid durch Einwirkung von Phosphorchlorid oder -sulfid in ein Glyconitril umzuwandeln. Im gebrannten Kalk fanden Sie ein neues Reagens zur Ueberführung der *Amide* in *Nitrile*. *Acetonitril* und *Benzonitril* wurden so dargestellt mit einer Ausbeute von 1/3 der theoretischen. — (4) JB. f. 1864, 362.

Letzteres wird aus dem Reactionsproduct durch siedendes Wasser ausgezogen und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es bildet aus heifser Lösung krystallisirt büschelförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 108°, aus kalter concentrirter Lösung grofse klinorhombische Prismen vom Schmelzpunkt 92°. Es löst sich in dem gleichen Gewicht Wasser von 100°, in 17,5 Thl. von 20°, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. — Erhitzt man 5 Thl. Glycolid mit 4 Thl. Alkohol einige Stunden auf 200°, so wird es glatt in *Glycolsäureäther* (1) umgewandelt. Derselbe siedet bei 155°; er löst sich in weniger als 5 Thl. Wasser auf und wird aus der Lösung durch Potasche wieder abgeschieden.

M. Conrad (2) stellt die von Geuther und Wackenroder (3) durch Einwirkung von *Natrium* auf *Aethoxacetsäureäther* (Aethylglycolsäureäther) erhaltene Verbindung $C_{10}H_{18}O_5$ dar, indem Er Natrium (16 Thl.) in dem mit dem gleichen Volum Benzol verdünnten und auf dem Wasserbade erwärmten Aether (100 Thl.) löst, zu der entstandenen braunen dicken Masse die auf das Natrium berechnete Menge 50 procentiger Essigsäure und nach dem Erkalten das gleiche Volum Wasser zufügt. Das sich hierbei ausscheidende Oel wird fractionirt und der bei 240 bis 250° siedende Antheil aufgefangen. Er entspricht obiger Formel und wird von Conrad als *Aethoxacetyläthoxacetsäureäther* $CH_2(OC_2H_5) . CO . CH(OC_2H_5) . COOC_2H_5$ aufgefafst. Mit Eisenchlorid giebt die Verbindung eine schön violette Färbung, sie löst Natrium, giebt eine in Wasser unlösliche *Baryum*verbindung, zersetzt sich beim Kochen mit Säure unter Entwicklung von Kohlensäure, mit Alkalien unter Bildung von äthoxacets. Salz :

$$CH_2(OC_2H_5) . CO . CH(OC_2H_5)COOC_2H_5 + 2 KOH$$
$$= 2 CH_2(OC_2H_5)COOK + C_2H_5 . OH.$$

Nach C. Böttinger (4) entstehen bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Glyoxylsäure bei Gegenwart von Silber-

(1) JB. f. 1871, 558. — (2) Ber. 1878, 58. — (3) JB. f. 1867, 454. — (4) Ber. 1878, 1899.

oxyd gleichzeitig *Thioglycolsäure* und *Thiodiglycolsäure*, welche sich durch Ueberführung in den Aether und Scheidung desselben in einen um 160° und einen um 260° siedenden Antheil von einander trennen lassen.

O. Wallach (1) hat Seine, theilweise in Gemeinschaft mit Fachgenossen ausgeführte Untersuchung über *Chloralid* und *chloralidartige Verbindungen* im Zusammenhange mitgetheilt. Zur Ergänzung der früheren Berichte (2) diene das Nachstehende. Das *Chloralid der Glycolsäure* oder *Glycolsäure-Trichloräthylidenäther* $\begin{matrix} CH_2O \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>CHCCl_3$ erhielten Wallach und Hansen durch zweitägiges Erhitzen gleicher Moleküle Glycolsäure und Chloral in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 130° und Zusatz von Wasser als ein gelbliches Oel. Es wurde mit Wasserdampf überdestillirt und dann in Aether aufgenommen; dieser hinterliefs die Verbindung in kleinen durchsichtigen Krystallen vom Schmelzpunkt 41 bis 42°, von eigenthümlichem Geruch, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Hunäus stellte das *Trichloroxyvaleriansäurechloralid* $C_3Cl_3H_4CH\left<\begin{matrix} O \\ COO \end{matrix}\right>CHCCl_3$ dar. Bei 141° schmelzende Trichloroxyvaleriansäure (aus Butylchloralcyanhydrat) wurde mit Chloral auf 175° erhitzt, das Product gut ausgewaschen und aus Chloroform umkrystallisirt. Man erhält so wohl ausgebildete dicke Krystalle, welche beim Stofs unter heller Lichtentwicklung zerspringen, bei 87 bis 88° schmelzen und zwischen 295 und 299° (uncorrigirt) fast unzersetzt sieden. Das *Chloralid der Salicylsäure* $C_6H_4\left<\begin{matrix} O \\ COO \end{matrix}\right>CHCCl_3$ bildet sich schwierig. Nach 30 stündigem Erhitzen von 1 Mol. Salicylsäure mit 4 bis 6 Mol. Chloral auf 130 bis 150° war noch ein grofser Theil der Säure unangegriffen. Das Product wurde in Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag zuerst mit Wasser,

(1) Ann. Chem. 202, 1. — (2) JB. f. 1875, 476 u. 526; f. 1876, 476; f. 1877, 700 u. 703.

dann mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen und aus Aether krystallisirt. Es bildet schöne durchsichtige Prismen vom Schmelzpunkt 124 bis 125°, unlöslich in Wasser, relativ schwer löslich in Alkohol und Aether. — Aus dem schon früher beschriebenen *Aepfelsäurechloralid* wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid ein über 200° unter theilweiser Zersetzung siedendes Chlorid erhalten, das mit Alkohol *Aepfelsäureäthyltrichloräthylidenäther*

$$\begin{array}{l} CH\langle{}^{O}_{COO}\rangle CHCCl_3 \\ | \\ CH_2 . CO_2 . C_2H_5 \end{array}$$

liefert. Aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt und aus Chloroform umkrystallisirt bildet derselbe fettglänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 45 bis 46°. Der auf analoge Art dargestellte *Methyläther des Aepfelsäurechloralids* krystallisirt aus Chloroform in schönen, bei 85° schmelzenden Nadeln. Hunäus stellte ferner mit Hülfe von Butylchloral die folgenden Verbindungen dar. *Milchsäurebutylchloralid* $CH_3CH\langle{}^{O}_{COO}\rangle CHC_3H_4Cl_3$ wurde als farblose, bei 260 bis 262° unter geringer Zersetzung siedende, mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit erhalten. *Trichlormilchsäurebutylchloralid* $CCl_3CH\langle{}^{O}_{COO}\rangle CHC_3H_4Cl_3$, durch zweitägiges Erhitzen von 6 Thl. Trichlormilchsäure mit 7 Thl. Butylchloral auf 125 bis 130° erhalten, bildet, aus Chloroform umkrystallisirt, glänzende Prismen und schmilzt bei 106 bis 107°. *Butylchloralid* $C_3H_4Cl_3CH\langle{}^{O}_{COO}\rangle CHC_3H_4Cl_3$, dargestellt durch 2tägiges Erhitzen von 16 Thl. Butylchloral mit 10 Thl. Trichloroxyvaleriansäure auf 175 bis 180°, Fällen durch Wasser und Auflösen in Aether, bildete eine Flüssigkeit, welche unter schwacher Zersetzung zwischen 300 und 310° destillirte und dann erstarrte. Schmelzpunkt 84 bis 86°. — *Chlorfreie Aldehyde* (Acetaldehyd, Valeraldehyd, Benzaldehyd) vereinigten sich mit Trichlormilchsäure nicht, nur Salicylaldehyd gab damit eine rothe gallertartige undestillirbare Masse, unlöslich in Wasser,

Alkohol und Aether. — Zu den *bromhaltigen Verbindungen vom Chloralidtypus* übergehend beschreibt Wallach zunächst ausführlich die Darstellung der *Tribrommilchsäure*. Der *Aether* derselben $CBr_3CH\langle^{OH}_{COOC_2H_5}$ schmilzt bei 44 bis 46°. Die Verbindungen selbst sind schon früher beschrieben bis auf die Krystallform, über welche Bodewig Folgendes angiebt. Die Krystalle des *Bromalids* $CBr_3CH\langle^{O}_{COO}\rangle CHCBr_3$ zeigen nur die drei Pinakoïde und gehören nach dem optischen Verhalten dem monosymmetrischen System an. Sie spalten vollkommen nach $\infty P\grave{\infty}$. Die Ebene der optischen Achsen ist senkrecht zu $\infty P\grave{\infty}$. Die der Achse b parallele Mittellinie ist negativ. Der Winkel der optischen Achsen betrug für Na-Gelb annähernd 97°16′, im weifsen Lichte bemerkt man $\rho > \beta$. *Trichlormilchsäurebromalid* $CCl_3CH\langle^{O}_{COO}\rangle CHCBr_3$ krystallisirt in schlecht ausgebildeten Formen des monosymmetrischen Systems. Beobachtete Flächen a = 100 = $\infty P\infty$; b = 010 = $\infty P\grave{\infty}$; p = 110 = ∞P; π = 210 = $\infty P2$; c = 001 = 0P; m = 011 = $P\grave{\infty}$. Normale Winkel a : m = 86°48′, m : m an c = 40°52′, $\pi : \pi$ an a = 62°44′. Vollkommene Spaltbarkeit parallel $\infty P\grave{\infty}$. Die Ebene der optischen Achsen ist senkrecht zu $\infty P\grave{\infty}$, die der Achse b parallele Mittellinie ist optisch negativ. Achsenwinkel gemessen an einer Spaltungsplatte in Oel für Li-Roth 99°3′, für Na-Gelb 99°32′. *Tribrommmilchsäurechloralid* $CBr_3CH\langle^{O}_{COO}\rangle CHCCl_3$. Krystallsystem monosymmetrisch: a : b : c = ? : 1 : 0,3462, β = 84°16′. Beobachtete Formen: a = 100 = $\infty P\infty$, b = 010 = $\infty P\grave{\infty}$, c = 001 = 0P, m = 001 = $P\grave{\infty}$. Winkel a : m = 84°37′, m : m = 39°50′. Vollkommene Spaltbarkeit nach $\infty P\grave{\infty}$. Die Ebene der optischen Achsen senkrecht zu $\infty P\grave{\infty}$. Die der Achse b parallele Mittellinie ist optisch negativ. Die Ebene der optischen Achsen macht mit der Achse c im spitzen Winkel der Achsen a und c einen Winkel von 9°53′ für Na-Gelb. Der Achsenwinkel, ge-

messen an einer Spaltungsplatte in Oel, ergab für Li-Roth 95°23′, für Na-Gelb 95°13′. Die beiden letzteren Substanzen sind demnach unter sich und mit dem Chloralid (1) als *isomorph* zu betrachten.

Giefst man nach C. Böttinger (2) *Anilin* auf syrupöse *Glyoxylsäure*, so entsteht an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine weifse feste Ausscheidung. Vermischt man die Flüssigkeiten, so tritt eine heftige Reaction und Bildung eines braunen halbflüssigen Productes ein, das auf Zusatz von Wasser erstarrt. Wird Anilin in die verdünnte wässerige Lösung von Glyoxylsäure getropft, so bildet sich ein weifser Niederschlag, welcher bald gelb, roth, endlich braun wird und die Zusammensetzung des *anilglyoxyls. Anilins* $C_{14}H_{14}N_2O_2$ besitzt. Beim Kochen desselben mit Wasser entsteht unter Entweichen von Anilin und Kohlensäure ein brauner spröder Körper, der bei der trockenen Destillation Wasser, Anilin und Carbanilid liefert.

A. Geuther (3) weist darauf hin, dafs der von A. Pinner und F. Klein (4) beschriebene *Diäthylglyoxylsäureäther* und das *Diäthylglyoxylsäureamid* schon von Schreiber (5) aus Dichloressigsäure dargestellt worden sind.

G. Chancel (6) theilte mit, dafs die von Ihm und Laurent vor längerer Zeit durch Behandlung von Butyron (Dipropylketon) mit Salpetersäure erhaltene sogenannte *Nitropropionsäure* trotz der bestätigenden Versuche von Kurtz (7) und E. Schmidt (8) die angegebene Zusammensetzung nicht habe, sondern mit dem *Dinitropropan* von ter Meer (9) Zusammensetzung und Eigenschaften theile. Er betrachtet diese Verbindung jedoch als *propylsalpetrige Säure* $CH_3\text{-}CN_2\text{-}CH\langle^{O\text{-}NO}_{O\text{-}NO}$ und findet diese Auffassung gestützt 1) durch die Zersetzung des Ammoniumsalzes, welche der des salpetrigs. Ammons analog ist;

(1) Bodewig, JB. f. 1877, 700. — (2) Ber. 1878, 1559. — (3) Ber. 1878, 2098. — (4) Dieser Bericht, S. 389. — (5) JB. f. 1870, 641. — (6) Compt. rend. 86, 1405. — (7) JB. f. 1872, 462. — (8) Daselbst, 464. — (9) JB. f. 1876, 323.

2) durch die Reduction mit Zinn und Salzsäure, welche Propionsäure und Hydroxylamin liefert; 3) durch die Zersetzung in Propionsäure und Stickstoffdioxyd, welche sie bei der Destillation mit sehr verdünnter Schwefelsäure (partiell auch für sich destillirt) erleidet. Ebenso liefert Diäthylketon mit Salpetersäure die *äthylsalpetrige Säure* $C_2H_4N_2O_4$, welche mit dem *Dinitroäthan* identisch ist. Die Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton ist äufserst heftig, dennoch gelingt die Abscheidung der *methylsalpetrigen Säure* $CH_2N_2O_4$ in Form eines dichten, in Wasser unlöslichen, sehr unbeständigen Oeles. Das *Silbersalz* $CHAgN_2O_4$ krystallisirt in grünlichgelben Tafeln. Bei Anwendung gemischter Ketone scheinen die NO_2-Gruppen vorzugsweise in die höheren Radicale einzutreten; so liefert Methylpropylketon die obige propylsalpetrige Säure. Die von Chiozza (1) aus Rautenöl durch Salpetersäure erhaltene und von Demselben als Stickoxyd-Pelargonsäure aufgefafste Säure ist wahrscheinlich als *pelargonyl-* oder *nonylsalpetrige Säure* anzusehen.

V. v. Zepharovich (2) hat die Krystallform des *Baryum-* und *Kupfersalzes* der synthetischen *Propionsäure* untersucht und gefunden, dafs die beiden Salze nicht, wie Schabus (3) annimmt, isomorph sind. *Baryumpropionat* $(C_3H_5O_2)_2Ba + H_2O$. System rhombisch; a : b : c = 0,8807 : 1 : 0,9487. Beobachtete Flächen c = 0 P (001), b = $\infty\breve{P}\infty$ (010), q = $\breve{P}\infty$, p = ∞P (110), ω = 2 P (221). Vorherrschend sind p und ω, seltener c. Fundamentalwinkel q : c = 43°29,5′, p : p = 82°43′ und ω : c = 70°47′. Spaltbar nach b. Im Stauroskop zeigt sich das Verhalten rhombischer Substanzen. Die Krystalle sind von linearen, mikroskopischen, der c-Achse parallelen Hohlräumen durchzogen. Das *Kupferpropionat* $(C_3H_5O_2)_2Cu + H_2O$ fand Zepharovich in seiner Form und seinen Winkeln genau übereinstimmend mit Schabus (4) und beobachtete daran die früher nicht genannte Fläche $^1/_2$P (112).

(1) JB. f. 1852, 499. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 614. — (3) Rammelsberg, krystallogr. Chemie 2, 161. — (4) Daselbst, 162.

L. Henry (1) hebt, veranlaſst durch eine Reproduction der Arbeit von Werigo und Melikoff (2) über die *Dichlorpropionsäure* aus dem Chlorid der Glycerinsäure, nochmals hervor, daſs Er den Siedepunkt des *Dichlorpropionsäureäthers* nicht zu 150°, sondern 180° angegeben habe, während Werigo und Melikoff denselben (nicht den der freien Säure) bei 183 bis 184° finden. Den Schmelzpunkt der Dichlorpropionsäure fanden Letztere bei 50°. Dieselbe ist also identisch mit der Dichlorpropionsäure aus Dichlorhydrin und aus Allylchlorürdichlorid. Die *Chloracrylsäure*, durch welche Werigo und Melikoff von der Glycerinsäure zur Dichlorpropionsäure gelangten, besitzt nach Ihnen denselben Schmelzpunkt (64 bis 65°) wie die Chloracrylsäure aus Allylalkoholdichlorid.

V. v. Zepharovich (3) beschrieb die Krystallformen der beiden Modificationen der *β-Dibrompropionsäure* (4). Das Material war von Linnemann dargestellt. 1. *Stabile Form* oder β-Dibrompropionsäure (β α Tollens) vom Schmelzpunkt 64°. Krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in rhombischen Täfelchen mit schief angesetzten Seitenflächen, welche in der Regel zu fächer- oder halbkugelförmigen Gruppen vereinigt sind. System monosymmetrisch, a : b : c = 1,5160 : 1 : 1,3339. ∢ β = 61°28′. Beobachtete Flächen c = 0 P (001), p = ∞ P (110) und ′r = P∞ ($\bar{1}$01), seltener ′o = $^1/_2$ P ($\bar{1}$12), ausnahmsweise a = ∞ P ∞ (100) und π = ∞ P 2 (210). Vorherrschend c und p. Die Flächen sind häufig uneben, daher die goniometrischen Bestimmungen unsicher. Zur Grundlage der Berechnung dienten die Werthe c : p = 73°20′, p : p : = 73°48′ und c : ′r = 53°8′. Die Ebene der optischen Achsen ist die Symmetrieebene. Auf c sind die Auslöschungsrichtungen parallel den Diagonalen der rhombischen Tafeln; ein Achsenbild ist etwa 30° seitlich von der Normale auf c im stumpfen Winkel β sichtbar. 2. *Labile Form* oder

(1) Bull. soc. chim. [2] **29**, 161. — (2) Daselbst, [2] **29**, 129; das Referat über die Originalarbeit (Ber. 1877, 1499), welches sich im JB. f. 1877, 699 findet, enthält mehrere Irrthümer. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **77**, 609. — (4) JB. f. 1875, 520 u. 522.

β-Dibrompropionsäure (β β Tollens) vom Schmelzpunkt 51°. Die aus salpeters. Lösung (nur äufserst selten) erhaltenen Krystalle sind vierseitige Säulchen mit einer Endfläche, deren sämmtliche Kantenwinkel nahezu rechte sind. System monosymmetrisch, a : b : c = 0,9682 : 1 : ?, ∢β = 88°11′. Beobachtete Flächen c = 0 P (001) und p = ∞ P (110). Mittlere Winkel c : p = 88°41,5′ und p : p = 88°7′. Von einer oder beiden Endflächen erstrecken sich häufig trichterförmige Hohlräume in das Innere der Säulchen. Die Krystalle werden im Sonnenlichte weifs und undurchsichtig, indem sie sich in die Modification vom Schmelzpunkt 64° verwandeln.

A. Dupré (1) versuchte durch gleichzeitige Einwirkung einer alkoholischen Lösung von *Natriumsulfhydrat* und eines *Schwefelwasserstoffstroms* auf *Propionitril* zu einer Thiosulfopropionsäure $C_2H_5 . CS . SH$ (2) zu gelangen, erhielt jedoch *Sulfopropionsäure* $C_2H_5 . CS . OH$. Wenn man nach 5 bis 6 tägigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflufskühler $^2/_3$ des Alkohols abdestillirt, so sondert sich der Rückstand in eine obere Schicht, welche Natriumsulfhydrat enthält und eine untere, welche alsbald erstarrt und hauptsächlich aus *sulfopropions. Natrium* $C_2H_5 . CS . ONa + H_2O$ besteht. Dasselbe bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol durchsichtige Krystalle, welche ihr Krystallwasser im Vacuum verlieren und sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol löslich sind. Seine Lösung giebt mit Chlorbaryum einen in Wasser löslichen Niederschlag (das *Baryumsalz* wurde auch krystallisirt erhalten), mit Silbernitrat einen gelblichweifsen, sich schnell zersetzenden, mit Bleiacetat einen weifsen Nieder-

(1) Compt. rend. 86, 665; Bull. soc. chim. [2] 29, 303; J. pr. Chem. [2] 17, 350. — (2) Dupré bezeichnet in Uebereinstimmung mit Wurtz (Dictionnaire) $C_nH_{2n+1}CS . OH$ als *Sulfo-*, $C_nH_{2n+1}CO . SH$ als *Thio-* und $C_nH_{2n+1}CS . SH$ als *Thiosulfosäuren*. Bisher waren nur die Thiosäuren und von den Sulfosäuren eine Anzahl von Amiden bekannt (vgl. besonders Bernthsen diesen JB. S. 744), von denen Dupré das Sulfoacetamid und Sulfopropionamid ebenfalls dargestellt hat.

schlag, der sich in der Kälte nicht zersetzt (Unterschied von Thiopropionsäure), mit Quecksilberchlorid einen gelblichweifsen, wenig löslichen Niederschlag. Die Stellung des Schwefelatoms erschliefst Dupré aus der Bildung eines schwefelhaltigen Destillats beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Phosphoroxychlorid. — Acetonitril giebt bei gleicher Behandlung *Sulfoessigsäure*.

V. v. Zotta (1) liefs wässerige *Jodkaliumlösung* auf *β-Dibrompropionsäure* einwirken, erhielt dabei aber keine Jodverbindung, sondern freies Jod und *Acrylsäure*.

E. Erlenmeyer (2) fand Seine (3) Angabe, wonach beim Schmelzen von *Acrylsäure* mit *Kalihydrat* Ameisensäure und Essigsäure entsteht und für welche Er die analytischen Belege mittheilt, auch dann bestätigt, wenn man nach Linnemann (4) verfährt, nämlich acryls. Natron in das schon schmelzende Kalihydrat einträgt. Eine Verkohlung findet hierbei nicht statt. Bei fortgesetztem Schmelzen vermindert sich die Menge der Ameisensäure schneller als die der Essigsäure. Erlenmeyer macht darauf aufmerksam, dafs dem Eisenchlorid und Bleioxyd gegenüber die Acrylsäure sich völlig wie Essigsäure verhält.

E. Erlenmeyer (5) theilte in einer Abhandlung „Zur Geschichte der *Aethylenmilchsäure*" Versuche mit, die Er zur Darstellung dieser Säure angestellt hat. Wie früher (6) aus nach Liebig's Methode dargestellter Fleischmilchsäure, so konnte Er jetzt auch aus nach Wislicenus' (7) Verfahren erhaltener Säure die Fleischäthylenmilchsäure von Wislicenus (8) nicht gewinnen, sondern fand in den alkoholischen Mutterlaugen von der Fällung des paramilchs. Zinks nur etwas gährungsmilchs. Zink neben einer stickstoffhaltigen Substanz. Nochmals nach Liebig dargestelltes fleischmilchs. Zink krystallisirte in seiner charakteristischen Form bis auf den letzten Tropfen. Erlen-

(1) Ann. Chem. 192, 102. — (2) Ann. Chem. 191, 376. — (3) Ber. 1877, 629, Anm. — (4) JB. f. 1873, 564; vgl. JB. f. 1877, 703. — (5) Ann. Chem. 191, 261. — (6) JB. f. 1871, 566; vgl. auch Klimenko, JB. f. 1876, 525. — (7) JB. f. 1873, 556. — (8) Daselbst, 559.

meyer versuchte dann mit F. Fischer und A. Lipp die Darstellung der Aethylenmilchsäure aus Aethylencyanhydrin, nachdem schon Kayfser (1) hierbei unter Seiner Leitung *Hydracrylsäure* erhalten hatte. Erlenmeyer fand diefs bestätigt und constatirte die vollkommene Identität der so erhaltenen Säure mit der aus *β-Jodpropionsäure* entstehenden Säure. Mit Jodwasserstoff erhitzt liefert sie, im Widerspruch mit der Angabe von Wislicenus (2), β-Jodpropionsäure. Sie lieferte das von Heintz (3) beschriebene charakteristische *Zinkcalciumdoppelsalz.* Neben Hydracrylsäure entsteht bei der Zersetzung des rohen Aethylencyanhydrins mit Salzsäure etwas Gährungsmilchsäure, deren Trennung sich durch die Unlöslichkeit ihres Zinksalzes in Alkohol leicht bewerkstelligen läfst. Erlenmeyer gelang es dann, *Aethylencyanhydrin* in reinem Zustande zu erhalten, indem Er gleiche Moleküle Aethylenoxyd und wasserfreier Blausäure in zugeschmolzenen Röhren mehrere Tage auf 50 bis 60° erwärmte, bis das Volum der Flüssigkeit, das sich bei dem Vereinigungsprocefs um etwa $^1/_5$ verminderte, constant blieb, dann mit Aether auszog und den Aetherauszug fractionirte. Das Aethylencyanhydrin ist eine farblose Flüssigkeit von sehr schwachem süfslichem Geruch und dem spec. Gewicht 1,0588 bei 0°. Bei —15° ist es so dickflüssig wie Glycerin. In Wasser und Alkohol ist es in jedem Verhältnifs löslich, wenig in Aether (2,3 Thl. in 100 Thl. von 15°), unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Es giebt sowohl bei der Zersetzung mit Salzsäure wie mit Natronlauge nur *Hydracrylsäure* und daneben *Acrylsäure,* ebenso wie nach Heintz (4) diese beiden Säuren gleichzeitig aus β-Jodpropionsäure durch Kalkhydrat entstehen. Endlich versuchte Erlenmeyer auch die Aethylenmilchsäure nach Linnemann (5) durch Erhitzen von acryls. Natron mit einer Auflösung von Natronhydrat in verschiedenen Verhältnissen zu ge-

(1) Inauguraldissertation. — (2) JB. f. 1871, 568. — (3) JB. f. 1871, 564. — (4) JB. f. 1871, 557; Heintz bezeichnet bekanntlich die „Hydracrylsäure" als Aethylenmilchsäure. — (5) JB. f. 1875, 523.

winnen. Allein auch hierbei wurde neben unveränderter Acrylsäure nur Hydracrylsäure erhalten.

Nach C. Böttinger (1) entsteht aus *α-Chlorpropionsäure* dieselbe *Thiomilchsäure* wie aus *Brenztraubensäure* (2). Hiernach sind die Angaben von Schacht zu berichtigen (3).

M. Nencki (4) giebt an, dafs der *Milchsäuretrichloräthylidenäther* $CH_3\text{-}CH\langle{}^{O}_{COO}\rangle CH . CCl_3$ (5) leicht erhalten wird, indem Chloralhydrat in der äquivalenten Menge syrupförmiger Milchsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und ein dem des Chlorals ungefähr gleiches Gewicht englischer Schwefelsäure zugesetzt wird. Die Flüssigkeit wird trübe und erwärmt sich beträchtlich und nach Wasserzusatz scheidet sich der Aether als ein Oel aus. Er wird gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet (wobei er meistens krystallinisch erstarrt) und destillirt (Siedepunkt 218 bis 220° bei 714 mm Druck).

L. Claisen und J. Shadwell (6) haben die lange discutirte Frage der Formel der *Pyrotraubensäure* durch Synthese derselben zu Gunsten der Wichelhaus'schen (7) Formel $CH_3\text{-}CO\text{-}COOH$ zum Abschlufs gebracht. Die Pyrotraubensäure entsteht bei successiver Einwirkung von *Salzsäure* auf *Acetylcyanid* und ist demnach als *Acetylameisensäure* aufzufassen. Das erste Einwirkungsproduct der Salzsäure ist das *Amid* $CH_3\text{-}CO\text{-}CONH_2$. Zur Darstellung desselben versetzt man durch Eiswasser sorgfältig abgekühltes Acetylcyanid (8) allmählich mit der einem Mol. Wasser genau entsprechenden Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1,20. Die Mischung erstarrt zu einer krystallinischen Masse, welche auf porösen Platten getrocknet, aus Benzol umkrystallisirt und durch Sublimation gereinigt wird. Das Amid löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol,

(1) Ber. 1878, 1561; Böttinger nennt die in Rede stehende Säure „*Sulfomilchsäure*". — (2) JB. f. 1876, 527. — (3) JB. f. 1864, 368. — (4) J. pr. Chem. [2] 17, 239. — (5) Wallach und Heymer, JB. f. 1876, 476. — (6) Ber. 1878, 620 und 1563. — (7) JB. f. 1867, 408. — (8) Nach Hübner (JB. f. 1861, 486; f. 1862, 242) dargestellt.

aus welchem es in wohlausgebildeten klaren Prismen oder Tafeln krystallisirt; schwieriger wird es von kaltem Benzol und wasserfreiem Aether, leichter von heifsem Benzol und wasserhaltigem Aether, ziemlich reichlich von Chloroform aufgenommen. Es schmilzt bei 124 bis 125° und sublimirt schon von 100° ab in weifsen glänzenden benzoësäureähnlichen Prismen (1). Die Umwandlung des Amids in Pyrotraubensäure gelingt leicht durch Erwärmen mit einem geringen Ueberschufs verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade.

C. Clewing (2) hat eine Anzahl von Verbindungen der *Pyrotraubensäure* mit *Sulfiten* der *Alkalien* und *alkalischen Erden* beschrieben. 1. *Natronverbindungen.* Aus einer Mischung von Pyrotraubensäure und einer frisch bereiteten Lösung von *neutralem* schwefligs. Natron krystallisirte das Salz $C_3H_3O_3Na + HSO_3Na + H_2O$. Dasselbe ist in kaltem Wasser leicht löslich (100 Thl. Wasser lösen 26,6 Thl. trockenes Salz). Die Lösung wird durch Chlorbaryum nicht gefällt, aufser auf Zusatz von Ammoniak. Starke Säuren machen schweflige Säure frei. Unter etwas anderen Umständen wurde das Salz $2(C_3H_3Na + HSO_3Na) + 3H_2O$ in mehreren cm langen Säulen erhalten. Es ist schwerer löslich als das erste Salz und verliert sein Krystallwasser schwieriger. Aus Pyrotraubensäure und *saurem* schwefligs. Natron wurde das Salz $C_3H_4O_3 + HSO_3Na$ erhalten. Dasselbe zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von schwefliger Säure. Es konnte durch Zusatz der entsprechenden Menge Natronlauge *nicht* in ein Salz mit 2 Atomen Na verwandelt werden, vielmehr krystallisirte aus der Mischung neutrales schwefligs. Natron aus. Dagegen gelang es sehr leicht, jenes Salz, und zwar das mit 1 Mol. H_2O, durch einfaches Zusammengiefsen von Natriumdisulfitlösung und Pyrotraubensäure zu erhalten (3). 2. *Kaliverbindungen.* Aus einer

(1) Wahrscheinlich identisch mit dem Amid ist der von Fileti (JB. f. 1875, 510) beobachtete, bei 120° schmelzende Körper. — (2) J. pr. Chem. [2] 17, 241. — (3) Clewing giebt nicht an, wann sich aus dem sauren Sulfite das Salz mit 1 Na und wann das mit 2 Na bildet.

concentrirten, mit überschüssiger Pyrotraubensäure versetzten Lösung von *neutralem* schwefligs. Kali schieden sich nach einigen Tagen stark lichtbrechende Octaëder der Formel $C_3H_4O_3$ + HSO_3K aus (100 Thl. Wasser lösen bei 17° 44,9 Thl. des Salzes). Die Lösung derselben entwickelte beim Kochen schweflige Säure und hinterliefs einen dicken Syrup, welcher nach längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure die Zusammensetzung $2\,C_3H_3O_3K$ + HSO_3K besafs. Aus der Mutterlauge des ersteren Salzes, welche mit einem grofsen Ueberschufs von neutralem schwefligsaurem Kali versetzt wurde, krystallisirte nach etwa acht Tagen das Salz $C_3H_3O_3K$ + HSO_3K + H_2O. 100 Thl. Wasser lösen bei 17,5° 32,6 Thl. des trockenen Salzes. Aus einer Mischung von *saurem* schwefligs. Kali mit überschüssiger Pyrotraubensäure bildet sich in concentrirter Lösung das Salz $C_3H_4O_3$ + HSO_3K, aus verdünnter $C_3H_3O_3K$ + HSO_3K. 3. *Kalksalze*. Leitet man in ein Gemisch von gelöstem und ausgeschiedenem pyrotraubens. Kalk, wie es durch Eintragen von aufgeschlämmtem kohlens. Kalk in Pyrotraubensäure erhalten wird, schweflige Säure bis zur Lösung des Ganzen und verdunstet im Vacuum, so scheiden sich feine Nadeln der Verbindung $2\,C_3H_3O_3 . Ca . SO_3H$ + $3\,H_2O$ ab. Dieselbe ist in Wasser sehr leicht löslich und ungemein beständig : 50 procentige Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein; auf Zusatz von 66 procentiger Säure scheidet sich Gyps aus, der Geruch nach schwefliger Säure tritt jedoch erst beim Erwärmen auf. Mit Chlorbaryum entsteht keine Fällung. Wurde schweflige Säure in eine verdünnte klare Lösung von pyrotraubens. Kalk geleitet, so bildeten sich gleichzeitig zu Warzen vereinigte Körnchen von der Formel $(C_3H_3O_3)_2Ca$ + $4\,C_3H_3O_3 . Ca . SO_3H$ + $24\,H_2O$ und feine Nadeln von der Formel $(SO_3H)_2Ca$ + $4\,C_3H_3O_3Ca . SO_3H$ + $15\,H_2O$, welche durch kaltes Wasser getrennt werden konnten (von dem ersteren Salz lösen 100 Thl. Wasser bei 17° 4,1 Thl., von dem letzteren 143 Thl.). 4. Die *Strontianverbindung* $C_3H_3O_3.Sr.SO_3H$ + $5\,H_2O$ scheidet sich als voluminöser Krystallbrei beim Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von pyrotraubens.

Strontian ab. Durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser wird sie in kleinen Octaëdern erhalten. Das Salz ist in heißem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem, die Lösung wird durch Kochen nicht zersetzt und giebt mit Chlorbaryum keine Fällung. Concentrirte Säuren bewirken aber Entwicklung von schwefliger Säure. 5. Leitet man schweflige Säure in eine Lösung von pyrotraubens. Baryt, so scheidet sich nichts aus und beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt ein dicker Syrup. Löst man diesen in kochendem Wasser, so krystallisirt beim Erkalten das *Barytsalz* $C_3H_3O_3BaSO_3H$. Das Salz ist sehr beständig. 100 Thl. Wasser lösen bei 17° 1,7 Thl., bei 100° 7,5 Thl. desselben. — Clewing sieht durch die beschriebenen Verbindungen und insbesondere durch die Salze $C_3H_4O_3 . HSO_3Na$ und $C_3H_4O_3HSO_3K$ die Uebereinstimmung der Pyrotraubensäure mit dem Verhalten der Ketone und Aldehyde gegenüber den Disulfiten als erwiesen an.

H. Beckurts und R. Otto (1) haben die bereits von Wichelhaus (2), Klimenko (3), Böttinger (4) und Richter (5) studirte Reaction zwischen *Brenztraubensäure* und *Phosphorchlorid* aufs neue untersucht. Zunächst stellten Sie durch Einwirkung von Phosphorchlorür (2 Mol.) auf α-Dichlorpropionsäure (3 Mol.) das *Chlorid der α-Dichlorpropionsäure* dar und erhielten dasselbe als eine zwischen 105 und 115° übergehende, stechend riechende Flüssigkeit, welche durch Wasser schnell in α-Dichlorpropionsäure, durch Alkohol in bei 155 bis 160° siedenden Aether und durch Ammoniak in bei 116 bis 117° schmelzendes Amid übergeführt wurde. Sie ließen dann Pyrotraubensäure allmählich zu 5 Thl. Phosphorchlorid fließen, wobei Salzsäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd und etwas Acetylchlorid entwich, vervollständigten die Auflösung des Phosphorchlorids durch Erwärmen und destillirten dann. Durch Eingießen des bis 130° Uebergehenden in Alkohol und Zusatz von Kochsalz

(1) Ber. 1878, 386. — (2) JB. f. 1867, 408. — (3) JB. f. 1870, 655. — (4) JB. f. 1878, 562. — (5) In der JB. f. 1877, 668 angeführten Abhandlung.

wurde bei 155 bis 160° siedender *α-Dichlorpropionsäureäther* erhalten (13,2 g aus 60 g Pyrotraubensäure).

N. Sokoloff (1) hat, wie Menschutkin aus Dessen nachgelassenen Schriften mittheilt, das mit der Brenztraubensäure isomere *Glycerinsäureanhydrid* $C_3H_4O_3$ beobachtet. Dasselbe scheidet sich aus Glycerinsäure, die bei 100° concentrirt ist, nach mehreren Monaten als krystallinische, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Masse aus. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser bildet es dünne sechskantige Nadeln. In kaltem Alkohol und siedendem Aether ist es unlöslich. Von kochendem Wasser bedarf 1 Thl. 646,8 Thl. zur Lösung; es wird dadurch nur sehr langsam in die Säure übergeführt, schneller durch Kalkmilch. Beim Erhitzen auf 200 bis 250° zersetzt sich das Anhydrid unter Verbreitung des beim Erhitzen von Weinsäure auftretenden Geruches.

Nach Petrieff (2) ist die aus der Dibrommalonsäure entstehende *Dioxymalonsäure* (3) mit der *Mesoxalsäure* identisch, welche demnach nicht $CO(COOH)_2$, sondern $C(OH)_2(COOH)_2$ ist. Das einzige von Deichsel (4) beschriebene Salz, welches sich nur auf die erstere Formel beziehen läfst, das Ammoniaksalz, ist wahrscheinlich nicht das Ammoniaksalz der Säure, sondern ihres Monamids; wenigstens zeigt die durch Zersetzung des Mesoxalsäureäthers mit *Ammoniak* entstehende Verbindung dieselben Eigenschaften. Ein den übrigen Salzen, also der Säure $C(OH)_2(COOH)_2$ entsprechendes Ammoniaksalz erhält man durch Sättigen der Säure mit Ammoniumcarbonat und Verdunsten über Schwefelsäure als teigartige klebrige Masse, welche sich allmählich in weifse, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Krystallnadeln umwandelt. Einen directen Beweis für obige Formel der Mesoxalsäure liefert die Bildung von *Diacetmesoxalsäureäthyläther* beim Erwärmen von Mesoxalsäureäther mit 2 Mol. Acetylchlorid. Die Verbindung krystallisirt in langen

(1) Ber. 1878, 679 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] [illegible], 376 (Corresp.). — (2) Ber. 1878, 414 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] [illegible], 376 (Corresp.). — (3) JB. f. 1874, 579. — (4) JB. f. 1864, 689.

weifsen Nadeln und schmilzt, sich theilweise zersetzend, bei 145°. Mit schwacher alkoholischer Kalilauge zersetzt liefert sie *Diacetmesoxalsäure*, bei 130° schmelzende Nadeln. Die *Alkalisalze* derselben sind leicht löslich und krystallisirbar, die *Silber-* und *Bleisalze* unlösliche Niederschläge. Petrieff hat ferner *Oxymalonsäure*, theils durch Behandlung von Dioxymalonsäure mit Natriumamalgam, theils von Monobrommalonsäure mit Silberoxyd dargestellt und mit *Tartronsäure* identisch gefunden. *Monobrommalonsäure* wird durch Reduction von Dibrommalonsäure, aber nur in sehr geringer Menge erhalten (2,5 Proc.), da der gröfste Theil in Malonsäure übergeht. Sie krystallisirt aus Aether in kurzen dicken zerfliefslichen Nadeln. Ihre Salze sind leicht löslich und krystallisirbar. Das *Baryumsalz* krystallisirt über Schwefelsäure in grofsen quadratischen Tafeln, welche leicht verwittern; beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung zersetzt es sich unter Abscheidung von Brombaryum. Das *Silbersalz* fällt aus der Lösung des Baryumsalzes durch Silbernitrat in Flocken, welche allmählich krystallinisch werden; aus der wässerigen Säurelösung scheiden sich auf Zusatz von Silbernitrat nach einiger Zeit lange Nadeln von $C_3H_2BrAgO_4$ aus. Das Silbersalz ist in viel Wasser löslich. Es schwärzt sich an der Luft, besonders beim Erwärmen. Der *saure Aethyläther* entsteht sogleich beim Auflösen der Säure in Alkohol, sowie beim Behandeln von alkoholischer Dibrommalonsäurelösung mit Natriumamalgam. Er krystallisirt aus wässeriger Lösung in zerfliefslichen Nadeln. Sein *Baryumsalz* bildet warzenförmige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, sein *Silbersalz* lange perlmutterglänzende, schwer lösliche Nadeln, welche allmählich Bromsilber abscheiden. Beim Erhitzen von dibromessigsaurem Silber mit Wasser auf 100° wurde nicht, wie Perkin und Duppa (1) angeben, Bromglycolsäure, sondern *Glyoxylsäure* erhalten; durch Behandlung von Dibromessigsäure mit Cyan-

(1) JB. f. 1858, 286; vgl. JB. f. 1866, 375.

kalium und Erhitzen des Productes mit Kalilauge erhielt Petrieff Tartronsäure.

A. Fitz (1) empfiehlt in einer Fortsetzung Seiner (2) Untersuchungen über Schizomycetengährung zur Darstellung von *Buttersäure* Kartoffelstärke mit *Bacillus subtilis* in Gährung zu versetzen. Auf 2 l Wasser verwendet man 100 g Stärke, 0,1 g phosphors. Kali, 0,02 g schwefels. Magnesia, 1 g Salmiak und 50 g kohlens. Kalk. Zur Gewinnung des Ferments wird die eine oder andere verschiedener Pflanzen (Erbsen, Reis, Rüben, Schilfrohr, Zuckerrohr, Heu) mit Wasser gewaschen, das Waschwasser mit Glycerin und Nährsalzen versetzt, 5 bis 15 Minuten gekocht (worunter die Dauersporen von Bacillus subtilis nicht leiden) und 2 Tage lang auf 40° erwärmt. Die Buttersäuregährung ist bei 40° in 10 Tagen vollendet, die Stärke ist völlig verschwunden. Obige Menge lieferte als Producte 1,0 g Alkohol, 34,7 g Buttersäure, 5,1 g Essigsäure und 0,33 g Bernsteinsäure.

L. Balbiano (3) stellt *β-Monochlorbuttersäure* :

$$CH_3-CHCl-CH_2-COOH$$

dar durch Einleiten von Chlor im Sonnenlichte in Gährungsbuttersäure, die auf 90 bis 95° erwärmt wird, bis zur berechneten Gewichtszunahme. Die rohe Chlorbuttersäure ist direct nicht zu reinigen, sondern vermittelst ihres Aethyläthers, der durch Einwirkung von Alkohol und Salzsäuregas auf das Rohproduct und Fractioniren gewonnen wird. Der *β-Monochlorbuttersäureäther* ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche unter 741 mm Druck bei 168 bis 169° (4) siedet, noch bei —20° flüssig bleibt und durch Wasser leicht zersetzt wird. Spec. Gewicht bei 0° 1,072. Bei der Zersetzung des Aethers mit Barythydrat oder alkoholischer Kalilösung entsteht vorwiegend feste, bei 70,5 bis 71,5° schmelzende *Crotonsäure*

(1) Dingl. pol. J. 229, 557 aus Ber. 1878, 42. — (2) JB. f. 1877, 1019. — (3) Gazz. chim. ital. 8, 90; Ber. 1878, 348 (Corresp.). — (4) Die niedriger und höher siedenden Fractionen enthalten weniger resp. mehr Chlor als der Formel entspricht, woraus Balbiano auf die Abwesenheit isomerer Verbindungen schließt.

CH_3-CH=CH-COOH, daneben in geringer Menge die flüssige *β-Oxybuttersäure* CH_3-CH(OH)-CH_2-COOH, wodurch die Constitution der gechlorten Säure festgestellt ist. Durch Einwirkung von überschüssigem weingeistigem Ammoniak auf den Chlorbuttersäureäther erhielt Balbiano das *Amid* der *β-Amidobuttersäure*, dessen *Chloroplatinat* orangefarbene, in Alkohol und Aether kaum lösliche, in heißem Wasser lösliche Tafeln bildet.

Derselbe (1) hat auf dieselbe Art aus Isobuttersäure den *Monochlorisobuttersäureäther* $\frac{CH_3}{CH_3}>$CCl-$COOC_2H_5$ dargestellt und beschreibt denselben als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 148,5 bis 149,5° corrigirt (2) bei 749 mm Druck und dem spec. Gewicht 1,0619 bei 0°. Durch Wasser, besonders siedendes, wird er schnell zersetzt. Bei der Einwirkung der Hydrate der Alkalien oder alkalischen Erden entstehen gleichzeitig drei Säuren, nämlich vorwiegend *Oxyisobuttersäure* $\frac{CH_3}{CH_3}>$C(OH)-COOH, identisch mit der von Markownikoff (3) beschriebenen Säure, eine flüssige ungesättigte Säure (wahrscheinlich Methacrylsäure $\frac{CH_2}{CH_3}>$C-COOH) und eine zweibasische Säure $C_8H_{14}O_5$, welche bei der Behandlung der schwefels. Lösung des (vom entstandenen Alkohol vorher befreiten) Reactionsproductes mit Aether als amorpher weißer Niederschlag ausfällt. Diese Säure, welche Balbiano *Dibutylactinsäure* nennt und als ein alkoholisches Anhydrid der Oxyisobuttersäure $(CH_3)_2$=C—O—C=$(CH_3)_2$ (mit je COOH an beiden C) auffaſst, ist in Wasser leicht löslich und

COOH COOH

hinterbleibt beim Verdunsten als amorphe, leimartige Masse. In Alkohol ist sie sehr wenig, in Aether nicht löslich. Sie beginnt bei 120° sich zu zersetzen. Das *Bleisalz* $C_8H_{12}O_5Pb$ (bei 100°)

(1) Gazz. chim. ital. 8, 371; Ber. 1878, 1693 (Corresp.). — (2) Vgl. Anm. (4) auf vorhergehender Seite. — (3) JB. f. 1870, 657.

fällt aus der wässerigen Säurelösung durch Bleiacetat als weifser gelatinöser Niederschlag. Das *Natronsalz* $C_8H_{12}O_5Na_2$ ist eine glasige zerfliefsliche Masse. Aus seiner Lösung wird durch doppelte Zersetzung das *Silbersalz* als gelatinöser weifser Niederschlag, das *Kupfersalz* als hellblauer Niederschlag erhalten.

E. Duvillier (1) erhielt *Aethyloxybuttersäureäther*

CH_3-CH_2-$CH(OC_2H_5)$-$COOC_2H_5$

durch Behandlung von α-Brombuttersäureäther mit alkoholischer Lösung von Natriumäthylat als angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 168 bis 174° und durch Verseifung desselben *Aethyloxybuttersäure* CH_3-CH_2-$CH(OC_2H_5)COOH$. Dieselbe ist eine ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch und leicht saurem Geschmack. Ihre Salze sind fast alle amorph und in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das *Silbersalz* krystallisirt im Vacuum in Warzen, die sich am Lichte schnell schwärzen. Der *Methyläther*, aus dem Natronsalz durch Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol dargestellt, ist eine bei 156 bis 158° siedende Flüssigkeit. Das *Aethyloxybutyramid* CH_3-CH_2-$CH(OC_2H_5)$-$CONH_2$ entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Aethyläther und krystallisirt aus Wasser in glänzenden Tafeln, welche bei 68 bis 69° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. *Methyloxybuttersäureäthyläther* wurde aus Brombuttersäureäther vermittelst Natriummethylat erhalten, jedoch vermischt mit Methyloxybuttersäuremethyläther (in Folge der Einwirkung des als Lösungsmittel dienenden Methylalkohols). Durch Verseifung entsteht die *Methyloxybuttersäure* CH_3-CH_2-$CH(OCH_3)$-$COOH$, welche, ebenso wie ihre Salze, der Aethyloxybuttersäure gleicht. Auf analoge Art wurde aus Bromvaleriansäureäther *Aethyloxyvaleriansäureäther* und *Aethyloxyvaleriansäure* erhalten, deren Salze meistens in Wasser und Alkohol leicht löslich sind; das *Zinksalz*, eine harzige Masse, ist jedoch selbst in kochendem Wasser sehr wenig, löslich indefs in Aether. Durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat (2 Mol.)

(1) Compt. rend. **86**, 47 und 1026; **87**, 931.

auf die gebromten Säuren stellte Duvillier ferner *Thiooxybuttersäure* und *Thiooxyvaleriansäure* dar. Beide sind zähe Massen von widerwärtigem Geruch, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs löslich, während Wasser nur die erstere mit Leichtigkeit löst. Von ihren Salzen sind die der Alkalien in Wasser und Alkohol leicht löslich, die der alkalischen Erden in Wasser weniger, in Alkohol wenig löslich, die der übrigen Metalle unlöslich.

M. Conrad und L. Limpach (1) haben eine bessere Methode (2) zur *Darstellung* einfach und zweifach organisch *substituirter Acetessigäther* aufgefunden, welche darin besteht, dafs nicht Natrium im Acetessigäther gelöst wird, sondern die abgewogene Menge Natrium in dem 10 bis 12 fachen Gewicht absoluten Alkohols gelöst, nach der Abkühlung der Acetessigäther zugegeben und unmittelbar darauf die Halogenverbindung des einzuführenden organischen Restes zugesetzt wird. Je nach der Heftigkeit der Reaction geschieht letzteres in einzelnen Portionen oder auf einmal, wird gekühlt oder erwärmt. Die Umsetzung ist vollendet mit dem Verschwinden der alkalischen Reaction; alsdann wird der Alkohol abdestillirt, Wasser zugefügt und das obenauf schwimmende Oel fractionirt. Nebenproducte entstehen bei diesem Verfahren fast gar nicht. Der einfach substituirte Acetessigäther kann auf demselben Wege in einen zweifach substituirten umgewandelt werden; soll hierbei *dasselbe* Radical zum zweitenmal eingeführt werden, so ist die Reindarstellung des einfach substituirten Derivats häufig nicht erforderlich; in diesem Falle kann auch der Acetessigäther sofort mit einer Auflösung von 2 Atomen Na in Alkohol und 2 Mol. des organischen Haloïds behandelt werden. Conrad und Limpach belegen die Methode durch Beispiele, welche J. Wislicenus in einer angefügten Bemerkung noch vermehrt.

Nach H. Precht (3) nimmt durch Eis gekühlter *Acetessigäther* (4) annähernd 1 Mol. trockenes *Ammoniakgas* auf und

(1) Ann. Chem. **192**, 153. — (2) JB. f. 1877, 691. — (3) Ber. 1878, 1193. — (4) JB. f. 1876, 518; f. 1875, 515.

verwandelt sich dabei in eine weiſse krystallinische Masse. Die durch Abgieſsen des flüssig bleibenden Antheils gereinigten Krystalle sind nach den Beobachtungen von Ulrich kurze dicke monokline Prismen, an denen vorzugsweise die Flächen −P, 0P, ∞Pn, mitunter ∞P∞, untergeordnet ∞P∞, ∞P, P∞, — P∞ auftreten. Sie schmelzen bei 25 bis 28° und besitzen die Formel $C_6H_{11}NO_3$, sind demnach mit Geuther's (1) Aethylendimethylencarbonammoniak isomer. Ihre Bildung wird durch die Gleichung $C_6H_{10}O_3 + NH_3 = C_6H_{11}NO_2 + H_2O$ veranschaulicht.

Derselbe (2) theilte Seine in Gemeinschaft mit Oppenheim (3) ausgeführte Untersuchung über *Derivate des Acetessigäthers* und der *Dehydracetsäure* ausführlich mit. Neu beschrieben ist *dehydracets. Zink* $(C_8H_7O_4)_2Zn + 2H_2O$, ein krystallinischer, auch in heiſsem Wasser nur schwierig löslicher Niederschlag, welcher bei 140° wasserfrei wird, und *dehydracets. Silber* $C_8H_7O_4Ag$, welches aus dem Natriumsalz durch Silbernitrat als ein gallertartiger Niederschlag fällt, der nach 10 bis 20 Minuten krystallinisch wird. Es läſst sich aus kochendem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren und wird so in langen weiſsen Nadeln erhalten, die sich am Licht nicht verändern. 100 ccm einer bei 18° gesättigten wässerigen Lösung enthielten 4,704 g des Salzes.

Läſst man nach F. Allihn (4) *Acetessigäther* so lange zu *Sulfurylchlorid* flieſsen, als noch eine Gasentwicklung (von Schwefligsäureanhydrid und Chlorwasserstoff) stattfindet, wozu auf 2 Mol. Sulfurylchlorid 1 Mol. Acetessigäther gehört, so besteht das Product fast ganz aus *Acetdichloressigäther* mit allen von Conrad (5) beschriebenen Eigenschaften :

$$CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5 + 2 SO_2Cl_2$$
$$= CH_3 . CO . CCl_2 . COOC_2H_5 + 2 SO_2 + 2 HCl.$$

(1) JB. f. 1865, 302. — (2) Inauguraldissertation, Göttingen, 1877. — (3) JB. f. 1876, 572, 604, 758. — (4) Ber. 1878, 567. — (5) JB. f. 1877, 690.

Tropft man aber 1 Mol. Sulfurylchlorid in 1 Mol. Acetessigäther, so ist *Acetmonochloressigäther* das Product der Reaction :

$$CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5 + SO_2Cl_2$$
$$= CH_3 . CO . CHCl . COOC_2H_5 + SO_2 + HCl.$$

Derselbe ist eine farblose, bei 193 bis 195° siedende Flüssigkeit, vom spec. Gewicht 1,19 bei 14° gegen Wasser von 17,5° und einem ähnlichen augenreizenden Geruch wie der zweifach-gechlorte Aether. Alkoholische Kalilauge zersetzt ihn, analog dem letzteren, unter Bildung von Monochloressigsäure.

A. Claus und Fr. Calliefs (1) studirten, in Fortsetzung der Untersuchungen des Ersteren (2) über Einwirkung von Cyankalium auf organische Haloïdverbindungen, die Reaction von *Cyankalium* auf *Dichlorbernsteinsäureäther* in alkoholischer Lösung. Wie erwartet wurde als Endproduct nach der Verseifung mit Kalihydrat oder Salzsäure Bernsteinsäure erhalten, aber es gelang nicht, die intermediären Producte (Dicyanbernsteinsäure und die von ihr derivirende vierbasische Säure) in reiner Form zu isoliren oder wenigstens sicherer als indirect nachzuweisen.

Die von F. Loydl (3) durch Erhitzen von Fumarsäure mit Natronlauge erhaltene *Aepfelsäure* ist, nach der nun vorliegenden ausführlicheren Mittheilung (4), von der natürlichen Aepfelsäure nicht allein durch ihre optische Inactivität verschieden. Sie bildet harte weifse, aus mikroskopischen Nadeln und Säulen bestehende Krystallkrusten, welche neben Wasser weniger leicht als die natürliche Säure zerfliefsen. Sie schmilzt zwischen 132 und 136°, beginnt bei 178° Gasbläschen zu entwickeln und zerfällt bei etwa 200° in Wasser und Fumarsäure, ohne Maleïnsäure zu liefern. Die nicht zu verdünnte, bis zur alkalischen Reaction mit Kalkhydrat versetzte Lösung giebt beim Kochen oder Eindampfen, häufig aber nicht immer, einen krystallinischen Niederschlag (5). Eine so erhaltene Fällung besafs die Formel

(1) Ber. 1878, 495. — (2) Dieser Bericht S. 320. — (3) JB. f. 1876, 538. — (4) Ann. Chem. 192, 80; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 54. — (5) Der natürlich äpfels. Kalk hat keineswegs, wie oft angenommen wird, die Eigenschaft, in kaltem Wasser löslich und in heifsem unlöslich zu sein.

$C_4H_4CaO_5+H_2O$. Das *neutrale Kalciumsalz* läfst sich nicht, wie das der natürlichen Aepfelsäure, durch Salpetersäure, aber durch die freie Säure in das *saure Kalciumsalz* $C_4H_4CaO_5, C_4H_6O_5+H_2O$ überführen. Dieses saure Salz bildet harte Krusten, welche aus mikroskopischen farblosen quadratischen Tafeln bestehen. Das *Bleisalz* fällt auch aus sehr verdünnten Lösungen der Säure durch Bleiacetat als weifses Pulver, das sich in überschüssigem Acetat löst und beim Kochen mit Wasser zu einer durchsichtigen Gallerte erweicht. Ueber Schwefelsäure getrocknet entspricht es der Formel $2C_4H_4PbO_5 + 3H_2O$. Das *Silbersalz* wird aus der Lösung des *sauren Ammoniumsalzes*, des einzigen in grofsen Krystallen zu erhaltenden Salzes, durch Silbernitrat als weifser feiner amorpher Niederschlag abgeschieden, welcher über Schwefelsäure getrocknet der Formel $3C_4H_4Ag_2O_5 + 2H_2O$ entspricht. Das *Natriumsalz* und *Kupfersalz* sind amorph, das *Baryumsalz* ist anfangs syrupös, setzt aber später krystallinische Warzen ab. Das *Zinksalz* liefert einen weifsen, strahlig-krystallinischen Rückstand, in welchem undeutliche Nadeln erkennbar sind. — Am Schlusse wird gezeigt, wie durch die Auffassung der inactiven Aepfelsäure aus Fumarsäure (1) als einer Mischung zweier gleich stark aber entgegengesetzt drehender Aepfelsäuren der Hypothese von van't Hoff (2) Rechnung getragen werden könne.

O. R. Jackson und H. B. Hill (3) theilten eine Untersuchung der *Mucobromsäure* (4) mit. Zur Erzielung einer möglichst hohen Ausbeute an dieser Säure (70 Proc. der theoretischen) empfiehlt es sich, zu der unter Wasser befindlichen Pyroschleimsäure die berechnete Menge Brom möglichst rasch und ohne Abkühlung zufliefsen zu lassen, die durch die Reaction fast bis zum Sieden erhitzte Flüssigkeit eine Viertelstunde im Sieden zu erhalten und alsdann zur Krystallisation über freiem Feuer

(1) Welche verschieden ist von der von Kekulé (JB. f. 1860, 257) aus Monobrombernsteinsäure und vielleicht auch von der von Pasteur (JB. f. 1852, 391) aus optisch-inactiver Asparaginsäure erhaltenen Säure. — (2) In der JB. f. 1875, 9 angeführten Abhandlung. — (3) Ber. 1878, 289 u. 1671. — (4) JB. f. 1873, 603.

einzudampfen. Die Säure schmolz bei 120 bis 121°. Obwohl ihre Salze unbeständig sind, so konnte doch das *Baryumsalz* $(C_4HBr_2O_3)_2Ba$ (im Vacuum getrocknet) durch Behandeln von Mucobromsäure mit Wasser und kohlens. Baryt bei 50 bis 60° und Abkühlen der Lösung in weifsen rhombischen Täfelchen erhalten werden. Es ist leicht löslich. Die Lösung zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Kochen schnell unter Entwicklung von Bromacetylen. Das *Silbersalz* $C_4HBr_2O_3Ag$ fällt aus der kalt bereiteten Lösung des Kalksalzes auf Zusatz von Silbernitrat in feinen verfilzten Nadeln aus. Es ist auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und schwärzt sich am Licht. Der *Aethyläther* $C_4HBr_2O_3 . C_2H_5$ wird durch Sättigen der alkoholischen Säurelösung mit Salzsäure und Fällen mit Wasser zuerst als ein Oel erhalten, das später erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet er weifse rhombische Säulen, die bei 50 bis 51° schmelzen und sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform lösen. — Kocht man die Mucobromsäure mit Barythydrat, so tritt eine Zersetzung ein, welche Schmelz und Beilstein (1) durch die Gleichung :

$$2\,C_4H_2Br_2O_3 + H_2O = C_4H_2O_4 + C_2HBr + 2\,CO_2 + 3\,HBr$$

darstellen. Die hierbei entstehende Säure (welche Schmelz und Beilstein „*Muconsäure*" nennen) hat jedoch die Zusammensetzung (2) $C_3H_4O_4$ und ist *Malonsäure*, deren Bildung, da gleichzeitig Ameisensäure entsteht, durch die Gleichung :

$$C_4H_2Br_2O_3 + 3\,H_2O = C_3H_4O_4 + CH_2O_2 + 2\,HBr$$

ausgedrückt werden kann. Jedoch nur ein Theil der Mucobromsäure zerfällt so, ein anderer und um so kleinerer, je mehr Barythydrat angewendet wurde, liefert Bromacetylen und Kohlensäure. Die genauere Untersuchung zeigt, dafs auch die Bildung der Malonsäure erst eine secundäre Reaction ist. Trägt man nämlich Mucobromsäure (2 Mol.) in einen Brei von Barythydrat (3 Mol.) und Wasser ein, so verschwinden die Baryt-

(1) JB. f. 1865, 397. — (2) Schmelz und Beilstein haben keine C- und H-Bestimmung ausgeführt.

krystalle und an deren Stelle treten neue Krystalle eines Barytsalzes auf, welches nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol permutterglänzende Blättchen von der Formel $(C_3HBr_2O_2)_2Ba$ darstellt. Es ist demnach *dibromacryls. Baryum.* Die Bildung der *Dibromacrylsäure* erfolgt nach der Gleichung :

$$C_4H_2Br_2O_3 + H_2O = C_3H_2Br_2O_2 + CH_2O_2.$$

(Die Ameisensäure wurde nachgewiesen.) Die freie Dibromacrylsäure, aus dem Barytsalz durch Salzsäure und Aether abgeschieden, bildet kleine rhombische Säulen, die bei 83 bis 84° schmelzen, stark blasenziehend wirken und sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, etwas schwerer in Benzol löslich sind. Beim Uebergiefsen mit Wasser schmilzt sie zu einem Oel, das sich in mehr Wasser auflöst. Die Säure ist fast geruchlos und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen nur langsam. Das *Silbersalz* $C_3HBr_2O_2Ag$ bildet lange breite Nadeln, die sich aus heifsem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen. Das *Bleisalz* $(C_3HBr_2O_2)_2Pb$ ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und bildet blätterige rhombische Krystalle. Beim Kochen mit Barythydrat zerfällt die Dibromacrylsäure in Bromacetylen, Kohlensäure und Malonsäure (siehe oben). — Wird die von den Krystallen des dibromacryls. Baryts abfiltrirte Lösung angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, so hinterläfst dieser eine bei 104° schmelzende Substanz, welche wahrscheinlich als eine Verbindung $(C_6H_3Br_3O_4)$ von Dibromacrylsäure mit einer aus ihr entstehenden Säure *Brompropiolsäure* C_3HBrO_2 anzusehen ist. Die Salze der letzteren, welche noch genauerer Untersuchung bedarf, sind sehr explosiv. Das Barytsalz entwickelt beim Kochen mit Wasser Bromacetylen und Kohlensäure. Jackson und Hill stellen für die Spaltungen der Dibromacrylsäure folgende Gleichungen auf :

$$C_3H_2Br_2O_2 + 2\,H_2O = \underset{\text{Malonsäure}}{C_3H_4O_4} + 2\,HBr;$$

$$C_3H_2Br_2O_2 = \underset{\text{Bromproprio]säure}}{C_3HBrO_2} + HBr;$$

$$C_3HBrO_2 = \underset{\text{Bromacetylen}}{C_2HBr} + HBr + CO_2.$$

Wird Mucobromsäure mit überschüssigem Phosphorpentabromid auf 110 bis 115° erwärmt und das Reactionsproduct mit Wasser zersetzt, so fällt ein bald krystallinisch erstarrendes Oel nieder. Die Krystalle sind sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w. löslich, lassen sich aber durch Ausfrieren aus Alkohol reinigen und bilden dann lange weiße, concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 53 bis 54°. Sie sind *Brommucobromsäure* $C_4HBr_3O_2$. Die Säure löst sich in Alkalien unter merkwürdigen Farbenerscheinungen. Läßt man die alkoholische Lösung in Barytwasser eintropfen, so entsteht eine tief indigblaue Lösung, die rasch in grün, dann in röthlichgelb übergeht und zuletzt einen gelben Niederschlag fallen läßt. Die durch die Bildung der Brommucobromsäure wahrscheinlich gemachte Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in der Mucobromsäure findet Bestätigung in der Bildung einer *Acetylmucobromsäure* $C_4HBr_2O_3.C_2H_3O$ beim Erhitzen von Mucobromsäure mit Acetylchlorid auf 120°. Auf Zusatz von Wasser fällt ein Oel, das bald krystallinisch erstarrt. Nach der Reinigung schmilzt die nadelförmig krystallisirende Verbindung bei 53 bis 54°; sie ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich.

Nach E. J. Maumené (1) beruhen die reducirenden Eigenschaften der alkoholischen Kalilösung auf dem Gehalt an dem Kaliumsalz einer eigenthümlichen Säure, der *Dihydrodedsäure* (*Acide dihydrodedique*) $C_4H_7KO_4$, welches sich bei längerem Aufbewahren der Lösung in dunkeln krystallinisch-körnigen Massen ausscheidet und durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Beihülfe von Kohle leicht farblos erhalten werden kann. Das Salz wird bei 100° wasserfrei. An feuchter Luft ist es zerfließlich; es besitzt einen sehr schwachen, etwas bittern Geschmack. Seine concentrirte Lösung giebt mit allen Metallsalzen ein Magma, die verdünnte giebt mit Eisenoxydsalzen einen gelblichweißen, mit Silbersalzen einen hellgelben, sich schnell schwärzenden Niederschlag. Mit Platinchlorid entsteht

(1) Compt. rend. 86, 890.

Kaliumplatinchlorid unter gleichzeitiger Gasentwicklung, mit Goldchlorid eine braune Lösung, die nach einiger Zeit Gold abscheidet. Chromalaun bewirkt einen im Ueberschuſs leicht löslichen Niederschlag.

R. Anschütz (1) lieſs zur Darstellung des noch unbekannten *Maleïnsäureäthers* maleïns. Silber auf überschüssiges Aethyljodid einwirken, erhielt aber hierbei denselben Körper wie bei der gleichzeitig ausgeführten Reaction mit fumars. Silber, d. h. *Fumarsäureäther* vom Siedepunkte 218,5° (2). Beide Aether geben, mit einer Lösung der berechneten Menge Kalihydrat in Alkohol übergossen, sofort eine Abscheidung von fumars. Kali.

Wie W. Städel (3) mittheilt, hatte Fr. Gail (4) eine eingehendere Untersuchung der von A. Strecker (5) aus Glyoxal, Blausäure und Salzsäure erhaltenen *Traubensäure* unternommen. Die synthetische Säure stimmte in der Form ihrer Krystalle mit der natürlichen überein, dieselben verwitterten jedoch unter gewöhnlichen Umständen *nicht*. Die entwässerte Säure schmolz bei 198° (natürliche bei 201°). Bei dem Versuche, die synthetische Säure vermittelst ihres Natriumammoniumsalzes in Rechts- und Linksweinsäure zu zerlegen, schieden sich anfänglich stets groſse monokline Krystalle ohne hemiëdrische Flächen aus, deren Lösung *inactiv* war, erst in der Mutterlauge erschienen die rhombischen Krystalle mit hemiëdrischen Flächen der beiden Salze mit $4 H_2O$. Genau dieselbe Erscheinung zeigte gewöhnliche Traubensäure. Sie erinnert an ältere Beobachtungen von Fresenius (6), Delffs (7) und Mitscherlich (8).

E. Schmidt und R. Sachtleben (9) haben Ihre (10) Untersuchung der *Isobutylameisensäure* mit den Details mitgetheilt. Ihre Absicht, vom Malonsäureäther aus durch Einwir-

(1) Ber. 1878, 1644. — (2) Vgl. Laubenheimer, JB. f. 1872, 515. — (3) Ber. 1878, 1752. — (4) Der Verfasser ist inzwischen verstorben. — (5) JB. f. 1868, 535. — (6) Ann. Chem. Pharm. **53**, 230. — (7) JB. f. 1850, 380. — (8) Berzelius' JB. **22**, 332. — (9) Ann. Chem. **193**, 87; Arch. Pharm. [3] **12**, 193. — (10) JB. f. 1877, 712.

kung von Methyljodid und Zink zu einer Oxyvaleriansäure $\frac{CH_3}{CH_3}>C(OH)\cdot CH_2\text{-}COOH$ zu gelangen, um aus dieser dann durch Wasserabspaltung die Angelicasäure $\frac{CH_3}{CH_3}>C{=}CH\text{-}COOH$ darzustellen, konnten Sie nicht verwirklichen, da das Methyljodid auf den Malonsäureäther nicht einwirkte. Sie gingen daher von der Isobutylameisensäure aus, deren Darstellung Sie ausführlich beschreiben, führten diese in einfach gebromte Säure über und verwandelten letztere mit Hülfe concentrirter Kalilauge in Oxyisobutylameisensäure. Ueber die Isobutylameisensäure und ihre noch wenig untersuchten Verbindungen geben Schmidt und Sachtleben Folgendes an. Die Isobutylameisensäure siedet bei 175° unter 754,8 mm Druck. Das spec. Gewicht ist bei 17,4° 0,93087. Sie ist optisch inactiv. Die Salze derselben sind frisch dargestellt fast geruchlos, beim Aufbewahren nehmen sie jedoch nach kurzer Zeit den Geruch der Valeriansäure an, indem sie sich theilweise in basisches Salz verwandeln. Sie fühlen sich theilweise fettig an und reagiren in wässeriger Lösung meistens schwach sauer. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind sehr leicht, die Metallsalze schwierig löslich. Letztere sind im Allgemeinen in der Kälte löslicher als in der Wärme, so dafs kalt gesättigte Lösungen beim Erwärmen einen Theil des Salzes ausscheiden, um es beim Erkalten wieder zu lösen; werden die Lösungen aber längere Zeit auf etwa 100° erwärmt, so bleibt beim Abkühlen eine reichliche Menge von basischem Salz ungelöst (1). Das *Kalium-* und *Natriumsalz* erstarren im Vacuum allmählich zu einer steifen Gallerte, welche sich schliefslich in eine weifse hygroskopische Masse verwandelt. Das *Ammoniumsalz* erleidet schon bei der Verdunstung Zersetzung. Das *Calciumsalz* $(C_5H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$ wird durch gelindes Eindampfen oder freiwilliges Verdunsten seiner Lösung in wohlausgebildeten langen nadelförmigen Krystallen erhalten, die

(1) Die gleiche Neigung zur Bildung basischer Salze zeigt die normale Valeriansäure (Lieben und Rossi, JB. f. 1871, 588).

nur langsam verwittern. In höherer Temperatur schmilzt es und zersetzt sich. Seine Lösung kann ohne Abscheidung basischen Salzes eingedampft werden. Das *Baryumsalz* zeigte die von Erlenmeyer und Hell (1) beschriebenen Eigenschaften. Das *Mangansalz* $(C_5H_9O_2)_2Mn + 2H_2O$ bildet, durch Verdunsten der Lösung im Vacuum abgeschieden, grofse glänzende, röthlich schimmernde fettige Blättchen. Es ist in der Kälte löslicher als in der Wärme. Ebenso verhält sich das *Zinksalz* $(C_5H_9O_2)_2Zn + 2H_2O$, welches aus wässeriger Lösung beim Verdunsten im Vacuum in grofsen glänzenden Blättern krystallisirt. Das *Kupfersalz* $(C_5H_9O_2)_2Cu$ fällt als grüner Niederschlag beim Vermischen einer verdünnten Lösung von isobutylameisensaurem Kali mit Kupfersulfat, das Filtrat giebt beim Verdunsten dasselbe Salz in dunkelgrünen, würfelartigen Krystallen. Schüttelt man eine Lösung von Kupferacetat mit überschüssiger Isobutylameisensäure, so wird sie fast ganz entfärbt, während dunkelgrüne Oeltropfen (wahrscheinlich eine Lösung des Kupfersalzes in der freien Säure) sich ausscheiden, die sich bei längerem Kochen oder weiteren Zusatz von Kupferacetat in das obige Salz verwandeln. *Isobutylameisens. Chinin* bildet wohlausgebildete glänzende octaëdrische Krystalle ohne Krystallwasser $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $C_5H_{10}O_2$ (2). Der *Methyläther* $C_5H_9O_2CH_3$ siedet bei 116 bis 117° unter 763,8 mm Druck und hat das spec. Gewicht 0,8855 bei 17°. Der *Aethyläther* siedet bei 134 bis 135° und stimmt auch in den übrigen Eigenschaften mit der Beschreibung von Frankland und Duppa (3) überein. Durch 4 bis 5stündiges Erhitzen desselben mit dem 10 bis 20fachen Volumen eines Gemisches von wässerigem und alkoholischem Ammoniak auf 120° wurde das *Isobutylameisensäureamid* $C_5H_9O.NH_2$ erhalten; es bildet seideglänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche sublimirbare Blättchen vom Schmelzpunkt 135°. Das *Isobutylameisensäureanilid* $C_5H_9O.NHC_6H_5$

(1) JB. f. 1871, 580. — (2) Vgl. Stalmann, JB. f. 1868, 521. — (3) JB. f. 1867, 396.

wird durch zweitägiges Kochen gleicher Moleküle Anilin und Isobutylameisensäure und darauf folgende Destillation erhalten. Das bei 300° übergehende Anilid bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder heifsem Petroleumäther lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 100°. Es ist in heifsem Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. — Die *Bromisobutylameisensäure*, die aus derselben dargestellte *Amidoisobutylameisensäure (Isopropylglycocoll)* und *Oxyisobutylameisensäure* $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>CH\text{-}CH(OH)\text{-}COOH$ zeigten in ihrem Verhalten keine bemerkenswerthen Verschiedenheiten von den von Fittig und Clark (1) aus gewöhnlicher Valeriansäure bereiteten Verbindungen; nur wurde der Schmelzpunkt der Oxysäure bei 82° und der Wassergehalt ihres Kalksalzes = $3^1/_2$ Mol. gefunden. *Oxyisobutylameisensäure-Aethyläther* ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 175°. Phosphortrichlorid wirkt darauf nicht einfach wasserentziehend, wie auf die Aether der Dimethoxalsäure u. s. w. (2), sondern unter Bildung chlorhaltiger Producte. Rauchende Salzsäure bei 140 bis 150° und Phosphorsäureanhydrid zersetzen die Oxyisobutylameisensäure unter Bildung brauner harzartiger Körper. Unterwirft man aber die Säure der Destillation, am besten nach vorherigem 6 stündigem Erhitzen auf 200° im zugeschmolzenen Rohre, so destillirt bei 220 bis 240° eine bereits im Kühler erstarrende Substanz, welche zwar die Zusammensetzung der Angelicasäure besitzt, aber gegen verdünnte Alkalien sich indifferent verhält und daher als eine dem Lactid homologe Verbindung aufzufassen ist. Dieses *Valerolactid* $C_5H_8O_2$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen weifsen Nadeln, welche bei 136° schmelzen und sublimirt werden können. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

W. v. Miller (3) wiederholte und bestätigte Versuche von Neubauer (4), welcher *Valeriansäure* aus Gährungsamylalkohol mit übermangans. Kali *oxydirt* und als Reactionsproduct

(1) JB. f. 1866, 318. — (2) Frankland und Duppa, JB. f. 1865, 383. — (3) Ber. 1878, 1526. — (4) JB. f. 1858, 544.

neben Kohlensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Buttersäure eine *Angelicasäure* erhalten hatte, die sich bei der Destillation des Oxydationsgemisches mit Schwefelsäure in fester Form im Kühler absetzte. Von der Voraussetzung ausgehend, dafs bei dieser Oxydation zuerst eine Oxyvaleriansäure entstehe, welche dann durch Wasserabspaltung in Angelicasäure übergehe, vermied v. Miller bei einem ferneren Versuch die Anwendung von überschüssiger Schwefelsäure, destillirte die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf ab und zog den Rückstand mit Aether aus. Dieser hinterliefs eine nach längerem Stehen über Schwefelsäure erstarrende Säure, deren Barytsalz die Zusammensetzung von *hydroxyvalerians. Baryum* besafs. Diese Hydroxysäure ist weder identisch mit der α-Methyl-β-Oxybuttersäure von Rohrbeck (1), noch mit der α-Methyl-α-Oxybuttersäure von Frankland und Duppa (2). Ebenso ist die aus ihr entstehende *Angelicasäure* von den bekannten Säuren verschieden. Sie krystallisirt monoklin, schmilzt bei 69,5 bis 70° und giebt ein *Baryumsalz*, welches 2 Mol. Krystallwasser enthält. Durch besondere Versuche wies v. Miller (3) nach, dafs sie aus der in der Valeriansäure aus Gährungsamylalkohol enthaltenen Isobutylameisensäure hervorgeht und betrachtet sie demnach als *Dimethylacrylsäure* $(CH_3)_2=C-CH-COOH$, die Oxysäure als *β-Oxyisobutylameisensäure* $(CH_3)_2=C(OH)-CH_2-COOH$ (4).

E. Schmidt und J. Berendes (5) theilten Ihre (6) Untersuchung der *flüchtigen Säuren des Crotonöls* ausführlich mit. Eine Abweichung von Geuther und Fröhlich's (7) Angaben über die *Tiglinsäure* finden Schmidt und Berendes nur in dem *Baryumsalz*, welches Sie in kleinen blätterigen, zu Warzen gruppirten Krystallen, bisweilen jedoch auch in compacterer Gestalt und von der Formel $(C_5H_7O_2)_2Ba + 4H_2O$ erhielten. Es verwittert leicht. Das *Calciumsalz* $(C_5H_7O_2)_2Ca$

(1) JB. f. 1877, 692. — (2) JB. f. 1865, 380. — (3) Ber. 1878, 2216. — (4) Vgl. Schmidt und Sachtleben, diesen JB. S. 716. — (5) Ann. Chem. 191, 94; Arch. Pharm. [3] 12, 218. — (6) JB. f. 1877, 715. — (7) JB. f. 1870, 672.

+ $3 H_2O$ bildet Blättchen oder kleine weifse undurchsichtige, sternförmig vereinigte Nadeln und ist in Wasser weit weniger löslich als das Baryumsalz. Dasselbe Salz wurde aus der Säure aus α-Methylbetaoxybuttersäure (1) erhalten. Die Ausbeute an Tiglinsäure fanden Schmidt und Berendes viel geringer als Geuther und Fröhlich.

M. Conrad (2) hat Seine (3) schon früher ausgesprochene Ansicht über die Identität der *β-Acetopropionsäure* CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH mit der *Levulinsäure* von Tollens und v. Grote (4) bestätigt gefunden. Die Acetopropionsäure wird am vortheilhaftesten dargestellt durch Erhitzen des Acetsuccinsäureäthers mit dem doppelten Volum verdünnter Salzsäure, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Bei der darauf folgenden Destillation geht zwischen 200 und 210° Acetopropionsäureäther und bei 235 bis 245° die freie Säure über. Die zum Vergleich dienende Levulinsäure wurde aus Rohrzucker vermittelst Salzsäure bereitet (5). Beide Säuren sieden bei 239° (uncorrigirt) und besitzen bei 15° das spec. Gewicht 1,135 gegen Wasser von 15°. Ferner war bei der

	Temperatur	der Brechungsexponent *nD*	das Dispersionsvermögen *δs*
Acetopropionsäure	18°	1,4449	0,0064
Levulinsäure	17,5°	1,4452	0,0064.

Der Lösungscoëfficient der *Silbersalze* ergab sich zu 0,87 bis 0,89 bei 20 bis 22°. Das *Calciumsalz* enthielt 2 Mol. H_2O.

Nach P. Tönnies (6) absorbirt *Pyroschleimsäureäther* trockene *Bromdämpfe* unter Verflüssigung. Vollendet man nach 12 Stunden die Einwirkung durch Zusatz von flüssigem Brom

(1) Rohrbeck, JB. f. 1875, 516. — (2) Ber. 1878, 2177. — (3) In der JB. f. 1877, 691 angeführten Abhandlung. — (4) JB. f. 1874, 604; f. 1875, 589 und 794; f. 1877, 714. — (5) 500 g Zucker werden mit 1 l Wasser und 250 g roher Salzsäure auf dem Wasserbade unter Ersetzung des verdunstenden Wassers so lange erwärmt, bis sich keine braunen flockigen Absätze mehr zeigen, die klare Lösung dann möglichst stark eingedampft und wiederholt mit Aether geschüttelt. Der Aetherrückstand wird destillirt, wobei gegen 70 g bei 230 bis 250° siedender Säure resultiren. — (6) Ber. 1878, 1085.

bis zur Rothfärbung der dickflüssigen Masse und entfernt den Ueberschufs durch schweflige Säure, so erstarrt das Product nach 10 bis 14 Tagen im Exsiccator krystallinisch. Das so erhaltene *Pyroschleimsäureäthertetrabromid* $C_5H_3Br_4O_3$, C_2H_5 schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform bei 46 bis 48° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Reductionsmittel regeneriren Pyroschleimsäureäther. Ebenso absorbirt Pyroschleimsäure die Dämpfe von trockenem Brom unter Bildung von *Pyroschleimsäuretetrabromid* $C_5H_4Br_4O_3$. Dasselbe krystallisirt aus mit Ligroïn versetztem Aether in gut ausgebildeten farblosen Krystallen, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform und Ligroïn, unlöslich in kaltem Wasser. Durch heifses Wasser wird es zersetzt. Reductionsmittel bewirken Rückbildung von Pyroschleimsäure, Oxydationsmittel (Chromsäurelösung) Bildung von Dibrombernsteinsäure und Kohlensäure:

$$C_5H_4Br_4O_3 + O_2 + H_2O = C_4H_4Br_2O_4 + CO_2 + 2\,HBr.$$

Eine der letzteren ähnliche Zersetzung bewirkt Bromwasser. Das Tetrabromid schmilzt bei 159 bis 160° unter Zersetzung; es entweichen Brom uud Bromwasserstoff und es sublimirt eine bei 180° schmelzende bromhaltige Säure in schönen Nadeln. Alkoholische Kalilauge führt das Tetrabromid in *Dibrompyroschleimsäure* $C_5H_2Br_2O_3$ über, welche aus heifsem Wasser in kleinen, bei 184 bis 186° schmelzenden und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimirenden Schuppen krystallisirt. Sie ist sehr beständig; von kochender Chromsäurelösung wird sie nicht angegriffen und giebt erst bei einigem Kochen mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure Brom ab.

R. Schiff und G. Tassinari (1) stellten *Pyroschleimsäureätherdibromid* dar durch Behandlung in Essigsäure gelösten Pyroschleimsäureäthers (2) mit 1 Mol. Brom. Durch Wasser

(1) Gazz. chim. ital. 8, 297; Ber. 1878, 842 und 1840 (Corresp.). — (2) Zur Aetherificirung der Pyroschleimsäure rathen Schiff und Tassinari, die Säure nur in dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols zu lösen und mit Salzsäure zu sättigen. Nach 12 Stunden wird destillirt, wobei erst der Alkohol, dann der Pyroschleimsäureäther übergeht, welcher in der Vorlage sogleich zu großen farblosen oder schwach gelblichen Krystallen erstarrt.

ausgefällt bildet das Dibromid ein gelbes Oel. Bei der Zersetzung desselben mit concentrirter alkoholischer Kalilösung entstehen gleichzeitig zwei isomere *Monobrompyroschleimsäuren* $C_5H_3BrO_3$ von dem Schmelzpunkte 156 bis 157° und 180°. Die erstere ist in kaltem Wasser leicht löslich und krystallisirt in dünnen weißen Nadeln, die letztere löst sich kaum in kaltem und nur wenig in heißem Wasser und bildet glänzende Schuppen. Kocht man die bei 156 bis 157° schmelzende Säure anhaltend mit salzsäurehaltigem Wasser, so wird sie immer weniger löslich und verwandelt sich allmählich in die bei 180° schmelzende Säure. Schiff und Tassinari halten es für möglich, daß die beiden Säuren die resp. Formeln besitzen :

```
       O                          O
     /   \                      /   \
   HC  —  C-CO₂H              HC  —  C-CO₂H
   |      |                   |      |
   HC  =  CBr                 BrC =  CH
(Schmelzp. 156 bis 157°).    (Schmelzp. 180°).
```

J. Wislicenus und L. Limpach (1) bewirkten die *Synthese der Glutarsäure* oder *normalen Pyroweinsäure*, indem Sie β-Jodpropionsäureäther auf Natracetessigäther einwirken ließen und den hierbei nach der Gleichung :

```
CH₃                                                    CH₃
|                                                      |
CO                                                     CO
|                                                      |
CHNa    + JCH₂.CH₂.COOC₂H₅  =  NaJ  +                  CH.CH₂.CH₂.COOC₂H₅
|                                                      |
CO.OC₂H₅                                               COOC₂H₅
```

entstehenden *Acetglutarsäureäther* (eine farblose, bei 271 bis 272° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,0575 bei 14,1° gegen Wasser von 17,5°) mit alkoholischem Kali zersetzten. Die erhaltene Glutarsäure schmolz bei 96° und stimmte auch sonst mit der bekannten überein. — In analoger Weise erhält man aus β-Jodpropionsäureäther und Methylnatracetessigäther den *α-Methylacetglutarsäureäther* :

(1) Ann. Chem. 192, 128.

$$\begin{array}{l} CH_3.CO \\ \quad | \\ CH_3.C.CH_2.CH_2.COOC_2H_5 \\ \quad | \\ \quad COOC_2H_5 \end{array}$$

eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 280 bis 281° und dem spec. Gewicht 1,043 bei 20° gegen Wasser von 17,5°. Er zersetzt sich mit alkoholischer Kalilauge leicht unter Bildung von Essigsäure und *α-Methylglutarsäure* $CH_3.\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH_2COOH$. Diese ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sie schmilzt bei 76°. Das *Zinksalz* ist eine zähe amorphe Masse, das *Silbersalz* $C_6H_8Ag_2O_4$ ein weifser amorpher, sehr beständiger Niederschlag.

G. Kressner (1) stellte durch Einwirkung von Methyljodid auf Natracetsuccinsäureäther *α-Methylacetsuccinsäureäther*

$$\begin{array}{l} \quad CH_3 \\ \quad | \\ \quad CO \\ \quad | \\ CH_3.C.CH_2.COOC_2H_5 \\ \quad | \\ \quad COOC_2H_5 \end{array}$$

dar als farblose, schwach riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 263° und dem spec. Gewicht 1,067. Bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge liefert er in Uebereinstimmung mit der Theorie, ebenso wie der β-Methylacetsuccinsäureäther (2), *gewöhnliche Brenzweinsäure.*

Th. Morawski (3) hat die *Citramalsäure* genauer untersucht. Darstellung : Monochlorcitramalsäure wird in 10 procentiger Lösung bis zum Aufhören der Gasentwicklung mit Zink behandelt und die Entchlorung durch Zusatz von Salzsäure beendigt. Die Lösung setzt beim Reiben der Gefäfswand das krystallinische Zinksalz der Citramalsäure ab, welches fein zerrieben unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Das einge-

(1) Ann. Chem. **192**, 135. — (2) Conrad, JB. f. 1877, 691. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **76**, 670.

dampfte Filtrat krystallisirt nach einigen Tagen über Schwefelsäure. Die so erhaltene Säure bildet grofse, etwas hygroskopische Krystalle, welche bei 119° schmelzen und dann erst nach längerem Stehen wieder erstarren. Höher erhitzt verflüchtigt sie sich, fast ohne sich zu färben. Das Destillat besteht aus Citraconsäureanhydrid und Wasser. Sie ist hiernach verschieden von der Glutansäure (1), der Itamalsäure (2) und der Oxypyroweinsäure Demarçay's (3). *Salze der Citramalsäure.* Das *neutrale Ammoniumsalz* krystallisirt über Schwefelsäure aus syrupösen Lösungen in kleinen Nadeln. Das *saure* und *neutrale Natriumsalz* konnten nicht krystallisirt erhalten werden. Alkohol scheidet es in Tropfen aus. Das *neutrale Calciumsalz* $C_5H_6CaO_5 + 2H_2O$ fällt aus concentrirten Lösungen des Ammonsalzes durch concentrirte Chlorcalciumlösung als dicker flockiger Niederschlag, der sich beim Auswaschen zum gröfsten Theile löst. Es verliert das Krystallwasser erst bei 160°. Vermischt man verdünnte Lösungen von citramals. Ammon und Chlorcalcium, so bleibt die Lösung klar, scheidet aber beim Kochen ein sehr schwerlösliches schuppiges *Calciumsalz* $2C_5H_6CaO_5 + 3H_2O$ aus, welches bei 100 bis 130° wasserfrei wird. Unter dem Mikroskop erscheint das Salz in sechsseitigen (mit circa 120°) oder rhombisch begrenzten doppeltbrechenden Kryställchen. Das *saure Calciumsalz* $(C_5H_7O_5)_2Ca + 5H_2O$ scheidet sich aus concentrirten Lösungen in lockeren, aus mikroskopischen flachen Nadeln gebildeten Krystallisationen aus. Das *neutrale Baryumsalz* $C_5H_6BaO_5$ ist ein sprödes Gummi, welches erst bei 200° wasserfrei wird, bei starkem Erhitzen sich zu einer äufserst voluminösen Masse aufbläht. Das *saure Baryumsalz* $(C_5H_7O_5)_2Ba + 2H_2O$ bildet harte Krystallkrusten. Es ist in Wasser leicht löslich und wird schon bei 100° wasserfrei. Das *neutrale Magnesiumsalz* $C_5H_6MgO_5$ ist in Wasser ziemlich leicht löslich und bleibt beim Eindampfen zunächst als amorphe Masse zurück,

(1) Markownikoff, JB. f. 1876, 550. — (2) Swarts, JB. f. 1867, 470. — (3) JB. f. 1876, 551.

welche jedoch bei abermaligem Erwärmen mit Wasser, sowie auch durch Alkohol körnig krystallinisch wird. Es wird erst bei 180° völlig wasserfrei. Das *neutrale Zinksalz* $C_5H_6ZnO_5 + 2H_2O$ ist das oben erwähnte; es wird auch aus Gemischen von Zinksulfat und löslichen citramals. Salzen erhalten, bisweilen erst durch besondere Anregung der Krystallisation. Unter dem Mikroskop erscheint es in kleinen glänzenden Kryställchen. Es wird erst bei 180° ganz wasserfrei und zersetzt sich schon bei 190°. Das *neutrale Bleisalz* $2C_5H_6PbO_5 + 7H_2O$ scheidet sich aus gemischten Lösungen von Bleiacetat und citramals. Ammoniak erst nach längerem Stehen in harten Krystallkrusten ab. Es verliert das Krystallwasser schon über Schwefelsäure. Das *basische Bleisalz* $C_5H_6PbO_5 + PbO + 3H_2O$ fällt aus citramals. Ammon durch basisches Bleiacetat als flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag (äufserst feine mikroskopische Nadeln), der sich im Ueberschufs beider Salze löst. Es hält bei 100° noch $^1/_2 H_2O$ zurück. Das *Silbersalz* $C_5H_6Ag_2O_5$ ist sehr beständig und scheidet beim Abkühlen der kochenden wässerigen Lösung Wasser in mikroskopischen Nädelchen aus. Beim Erhitzen verpufft es.

A. Saytzeff (1) hat die Isomerie des *Diäthylcarbinoljodürs* mit der Jodwasserstoffverbindung des aus diesem Jodür vermittelst alkoholischer Kalilauge erhaltenen *Amylens* (2) durch Ueberführung beider Jodüre in Cyanüre und die entsprechenden *Capronsäuren* bestimmt nachgewiesen. Schon in der Einwirkung einer weingeistigen Cyankaliumlösung auf die beiden Jodüre zeigt sich ein charakteristischer Unterschied. Während nämlich Diäthylcarbinoljodür bereits beim Erwärmen im Wasserbade mit Cyankalium reagirt, erfordert die Darstellung der Cyanverbindung aus dem jodwasserstoffs. Amylen 48 stündiges Erhitzen auf 110 bis 120° in zugeschmolzenen Röhren. Die Unterschiede der beiden Capronsäuren, von denen diejenige aus

(1) Ann. Chem. **193**, 349; Ber. 1878, 511 (Corresp.). — (2) Wagner und Saytzeff, JB. f. 1875, 280.

Diallylcarbinoljodür mit der *Diäthylessigsäure* von Frankland (1) identisch ist, während die andere von Saytzeff *Methylpropylessigsäure* genannt wird, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt :

	Diäthylessigsäure	Methylpropylessigsäure
Freie Säure	Siedepunkt 190° bei 756,5 mm Druck. Spec. Gew. gegen Wasser von 0° {bei 0° 0,9355 bei 18° 0,9196. Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 18° 0,00095.	Siedepunkt 193° bei 748 mm Druck. Spec. Gew. gegen Wasser von 0° {bei 0° 0,9414 bei 18° 0,9279. Ausdehnungscoëfficient zwischen 0 und 18° 0,0008.
Aethyläther	Siedep. 151° bei 751,4 mm Druck. Spec. Gew. gegen Wasser von 0° {bei 0° 0,8826 bei 18° 0,8686. Ausdehnungscoëfficient zwischen 0 und 18° 0,00089.	Siedep. 153° bei 751,4 mm Druck. Spec. Gew. gegen Wasser von 0° {bei 0° 0,8816 bei 18° 0,8670. Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 18° 0,00092.
Silbersalz (2)	$C_6H_{11}O_2Ag$. Krystallisirt aus heifs gesättigter Lösung in glänzenden Nadeln. Wird äufserst schwer von Wasser benetzt. 1 Theil löst sich bei 100° in 131 Thl. Wasser bei 20° in 209,4 „ „	$C_6H_{11}O_2Ag$. Krystallisirt aus heiß gesättigter Lösung in kürzeren und weniger glänzenden Nadeln. Wird sehr schwer von Wasser benetzt. 1 Theil löst sich bei 100° in 111,8 Thl. Wasser bei 20° in 215,6 „ „
Baryumsalz	$(C_6H_{11}O_2)_2Ba$. In Wasser und in Alkohol äufserst leicht löslich. Scheidet sich aus wässeriger Lösung in krystallinischen Rinden, aus alkoholischer in Nadeln oder kugeligen Aggregaten aus.	$(C_6H_{11}O_2)_2Ba$. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Hinterbleibt beim Verdunsten beider Lösungen als eine durchsichtige, gummiartige Masse.
Calciumsalz	$(C_6H_{11}O_2)_2Ca$. Scheidet sich aus wässeriger wie alkoholischer Lösung als durchsichtige gummiartige Masse ab. Ist in beiden Medien leicht löslich, die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur zu.	$(C_6H_{11}O_2)_2Ca$. Hinterbleibt aus wässeriger Lösung als Syrup, der allmählich krystallinisch wird. Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden kurzen Prismen. In Wasser ist es leicht löslich und zwar leichter in kaltem als in heifsem. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich.

(1) JB. f. 1865, 308. — (2) Da fast alle Salze beim Eindampfen in der Wärme basische Salze abschieden, so wurden ihre Lösungen im Exsiccator verdunstet.

	Diäthylessigsäure	Methylpropylessigsäure
Bleisalz	Aus wässeriger Lösung in (wasserhaltigen?) prismatischen, salpeterähnlichen Krystallen, die bis zu zolllangen Bündeln vereinigt sind. Die Krystalle sind äufserst weich und leicht schmelzbar, in Wasser schwer löslich. Sie zersetzen sich bei 160° schon beträchtlich.	Dünne, bis 2 Zoll lange, zu Bündeln vereinigte, wasserhaltige Krystalle. Sehr weich und noch leichter schmelzbar. Sie zersetzen sich bei 160° weniger stark.
Zinksalz	$(C_6H_{11}O_2)_2Zn$. Aus wässeriger Lösung in prismatischen, bis 5 mm langen, zu Bündeln vereinigten Krystallen. Ziemlich leicht in kaltem, weniger in heifsem Wasser löslich.	$(C_6H_{11}O_2)_2Zn$. Aus wässeriger Lösung in kleinen, dicht an einander gewachsenen bündelförmigen Aggregaten. In kaltem Wasser leichter als in heifsem löslich.
Kupfersalz (1)	Blaue Niederschläge, die beim Erhitzen vollständiger ausfallen.	
Quecksilberoxydsalz	Weifse Niederschläge.	
Quecksilberoxydulsalz	Weifse Niederschläge, die beim Erwärmen Quecksilber ausscheiden.	
Eisenoxydulsalz	Grünlichweifse, sich schnell bräunende Niederschläge.	
Eisenoxydsalz	Gelber Niederschlag, in überschüssigem Eisenchlorid nicht löslich.	Fleischrother Niederschlag, in überschüssigem Eisenchlorid mit rother Farbe löslich.

C. Huggenberg (2) theilte Näheres über den *α-Aethylacetsuccinsäureäther* (3) mit. Alkoholische Kalilauge zersetzt denselben unter Bildung von *Aethylbernsteinsäure* $C_6H_{10}O_4$ = $\begin{array}{l} C_2H_5 . CH . COOH \\ \quad | \\ \quad CH_2 . COOH \end{array}$. Diese krystallisirt, durch das Bleisalz gereinigt, in feinen, oft warzig verwachsenen, bis 4 mm langen Prismen, löst sich aufserordentlich leicht in Wasser und Weingeist und reichlich auch in Aether. Sie schmilzt bei 98°. Die

(1) Dieses und die folgenden Salze wurden aus dem Ammoniumsalz durch Fällung erhalten. — (2) Ann. Chem. **192**, 146 aus der Inauguraldissertation 1876. — (3) JB. f. 1875, 518.

Alkalisalze, saure und neutrale, sind unkrystallinisch, ihre Lösungen liefern mit den Salzen der schweren Metalle meist Niederschläge. Das *Baryumsalz* trocknet zu einem Gummi ein und wird aus seiner Lösung durch Alkohol als ein weifses Pulver gefällt, das bei 120^0 der Formel $C_6H_8BaO_4$ entspricht. Das *Calciumsalz* $C_6H_8CaO_4 + 2H_2O$ bildet farblose Prismen, das *Silbersalz* $C_6H_8Ag_2O_4$ ein weifses, fast lichtbeständiges Pulver. Der *Aethyläther* $C_6H_8(C_2H_5)_2O_4$ wurde durch Erwärmen der Säure mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure auf dem Wasserbade dargestellt und bildet ein schwach riechendes Oel vom Siedepunkt 222 bis 225^0. In dem Verseifungsproduct des α-Aethylacetsuccinsäureäthers wurde aufserdem noch Essigsäure und eine bei 235 bis 245^0 siedende Säure (β-Acetopentylsäure ?) nachgewiesen.

Fr. Hardtmuth (1) stellte *Dimethylacetsuccinsäureäther* dar, indem Er in mit dem gleichen Volumen Benzol verdünntem β-Methylsuccinsäureäther (2) ein Atom Natrium löste und auf das Reactionsproduct 1 Mol. Methyljodid einwirken liefs :

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & \\ | & & \\ CO & & CH_3 \\ | & & | \\ NaC & \text{———} & CH \\ | & & | \\ COOC_2H_5 & & COOC_2H_5 \end{array} + CH_3J = NaJ + \begin{array}{ccc} & CH_3 & & \\ & | & & \\ & CO & & CH_3 \\ & | & & | \\ CH_3 . & C & \text{———} & CH \\ & | & & | \\ & COOC_2H_5 & & COOC_2H_5 \end{array}.$$

Der durch Zusatz von Wasser abgeschiedene Aether siedet nach dem Abdestilliren des Benzols und Fractioniren bei 270 bis 272^0, besitzt einen schwachen Geruch und das spec. Gewicht 1,057 bei 27^0 gegen Wasser von $17,5^0$ als Einheit. Durch alkoholische Kalilauge wird derselbe verseift. Die so entstehende *Dimethylsuccinsäure* $\begin{array}{c} CH_3 . CH - CH . CH_3 \\ | \qquad | \\ COOH \;\; COOH \end{array}$, welche zuerst in Form ihres in absolutem Alkohol unlöslichen Baryumsalzes abgeschieden, dann in das *Silbersalz* $C_6H_8Ag_2O_4$ übergeführt und

(1) Ann. Chem. 192, 142. — (2) Conrad, JB. f. 1877, 691.

aus diesem isolirt wurde, bildete anfangs einen farblosen Syrup, welcher über Schwefelsäure bald krystallinisch erstarrte. Einigemal aus Wasser umkrystallisirt, schmolz sie bei 165 bis 167°. Neben dieser Säure bildet sich bei der Verseifung des Aethers Essigsäure und eine zwischen 210 und 220° destillirende Säure (Acetopentylsäure ?).

Ed. Landrin (1) untersuchte die Ursache der *Löslichkeit* der *Oxyde* und *Citrate in citronens. Ammonium.* Kalk oder Calciumcarbonat lösen sich in der Wärme in citronens. Ammoniak unter Austreibung von Ammoniak. Bei dem Erkalten scheidet sich neutraler citronensaurer Kalk aus, durch Concentriren der Mutterlauge kann auch der noch gelöste Rest abgeschieden werden, während citronensaures Ammoniak gelöst bleibt. Ebenso verhält sich Baryt und Strontian. Dagegen lösen sich Magnesia, Mangancarbonat, Kupfercarbonat sowie die Hydroxyde von Kobalt, Nickel, Aluminium und Eisen in Lösungen von Ammoniumcitrat unter Bildung von *Doppelsalzen*, welche über Schwefelsäure krystallisiren. So wurden erhalten : *Diammoniummagnesiumcitrat* $(C_6H_5O_7)_2(NH_4)_4Mg + 2H_2O$, weiſse Krystallkrusten ohne bitteren Geschmack, *Diammoniummangancitrat* $(C_6H_5O_7)_2(NH_4)_4Mn$, *Diammoniumkobaltcitrat* $(C_6H_5O_7)_2(NH_4)_4Co + 2H_2O$, *Diammoniumnickelcitrat* $C_6H_5O_7)_2(NH_4)_4Ni + 2H_2O$, *Diammoniumkupfercitrat* $(C_6H_5O_7)_2 (NH_4)_4Cu + H_2O$. Die *Aluminium-* und *Eisenverbindung* sind etwas anders zusammengesetzt, nämlich nach den Formeln :

$$(C_6H_5O_7)_4(NH_4)_8[Al_2(OH)_2] \quad \text{und} \quad (C_6H_5O_7)_4(NH_4)_8[Fe_2(OH)_2] + 6H_2O;$$

ihre Lösungen, sowie die des Magnesiumsalzes werden durch Phosphorsäure nicht gefällt.

C. Haushofer (2) beschreibt die Krystallform des *schleimsauren Natriums* $C_6H_8O_8Na_2 + 5H_2O$. System asymmetrisch; a:b:c = 0,6008:1:1,3786. $\alpha = 120°26'$, $\beta = 90°31'$, $\gamma = 110°37'$. Farblose, ziemlich schnell verwitternde Krystalle von kurzsäulenförmigem Bau. Beobachtete Formen c = 0P(001),

(1) Compt. rend. **96**, 1886. — (2) Zeitschr. Kryst. **8**, 77.

a = ∞P̄∞(100), b = ∞P̆∞(010), p = ∞P′,(110), d = ′P̆,∞(01 1̄). Fläche p selten und sehr schmal. Aufserdem eine rauhe oder gewölbte Fläche x, wahrscheinlich in der Zone ab. Fundamentalwinkel : a:b = 65°35′, a:c = 76°37′, b:c = 57°6′, p:b = 39°23′, c:d = 71°24′. Spatbarkeit nicht zu beobachten. Durch x ein Achsenbild sichtbar; der dunkle Balken desselben schneidet die Kante xc unter etwa 60°. Auslöschungsrichtung auf a fast normal zur Kante ac, auf c die Kante ac unter etwa 20° schneidend.

Ueber die von Heinzelmann (1) untersuchte *Dehydroschleimsäure* (2) wurde früher berichtet.

O. Hecht und J. Munier (3) machten eine vorläufige Mittheilung über eine *Isoheptylsäure* $C_7H_{14}O_2$, welche Sie aus β-Hexyljodür durch Kochen mit Cyankalium und Verseifung des Nitrils erhielten. Die Säure siedet unter 745 mm Druck bei 211 bis 213°. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung zerfällt sie, wie Hecht und Munier aus den Analysen der erhaltenen Silbersalze schliefsen, in Kohlensäure, Essigsäure und Buttersäure, weshalb derselben die Constitution :

$$CH_3\text{-}CH(COOH)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

und dem β-Hexyljodür die Constitutionsformel :

$$CH_3\text{-}CHJ\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

zuzuschreiben sei.

E. Demarçay (4) hat in Fortsetzung Seiner (5) Untersuchungen den *Isobutylacetessigäther* gebromt und dann mit alkoholischem Kali zersetzt. Die Producte der Reaction sind mannigfaltig, nämlich : 1) Ein bei 145° siedendes *Methylisoamylketon* $C_7H_{14}O = CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH\text{<}{CH_3 \atop CH_3}$. 2) *Essigsäure* und *Capronsäure*. Diese Säuren sowie das Keton rühren her von der Einwirkung des Kalis auf Antheile des Isobutyläthers, welche der Bromirung entgangen sind. 3) Eine Säure

(1) Ann. Chem. **193**, 184. — (2) JB. f. 1876, 560. — (3) Ber. 1878, 1781. — (4) Compt. rend. **86**, 1085 u. 1135. — (5) JB. f. 1877, 692.

von der Formel $3 C_7H_{10}O_3 + H_2O$ (acide heptique), entstehend nach der Gleichung :

$$C_2H_5\text{-}CO_2\text{-}CBr(C_4H_9)\text{-}CO\text{-}CH_3 + 2 H_2O = C_2H_6O + HBr + CO_2 + 4 H + C_7H_{10}O_3.$$

4) Eine Säure $C_8H_{16}O_4$, welche als *Methylisobutylglycerinsäure* aufgefafst werden kann und welche sich, gleichzeitig mit der vorigen, nach der Formel bildet :

$$2 C_2H_5\text{-}CO_2\text{-}CBr(C_4H_9)\text{-}CO\text{-}CH_3 + 4 H + 4 H_2O$$
$$= 2 C_2H_6O + 2 HBr + 2 CO_2H\text{-}C(OH)(C_4H_9)\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3.$$

5) Eine Säure $3 C_7H_{10}O_3 + H_2O$ (acide oxyheptique), welche wir nach Demarçay's früherer Nomenclatur *Heptensäure* nennen und welche sich aus einem zweifach gebromten Isobutylacetessigäther bildet.:

$$C_2H_5\text{-}CO_2\text{-}CBr(C_4H_9)\text{-}CO\text{-}CH_2Br + 2 H_2O = C_2H_6O + 2 HBr + CO_2 + 4 H + C_7H_{10}O_3.$$

6) *Glycolsäure*, welche sich aus einer anderen Monobromverbindung gleichzeitig mit Capronsäure bildet (1) :

$$C_2H_5\text{-}CO_2\text{-}CH(C_4H_9)\text{-}CO\text{-}CH_2Br + 3 H_2O = C_2H_6O + C_6H_{12}O_2 + CO_2H\text{-}CH_2OH + HBr.$$

Zur Darstellung und Trennung dieser Verbindungen verfährt man folgendermafsen. Isobutylacetessigäther, mit dem gleichen Gewicht Eis vermischt und auf — 20° abgekühlt, wird mit kleinen Mengen Brom behandelt, wobei die Temperatur nie über — 5° steigen darf. Wenn alles Brom eingetragen ist,

(1) Demarçay bemerkt hierzu, dafs nur aus den monosubstituirten Acetessigäthern Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_3$ entstehen können, nicht aus den disubstituirten; so liefert der Aethylmethylacetessigäther mit Brom nur das Derivat $C_2H_5\text{-}CO_2\text{-}C(CH_3)(C_2H_5)\text{-}CO\text{-}CH_2Br$ und mit Kali behandelt nur Aethylmethylessigsäure und Glycolsäure.

überläfst man die Flüssigkeit der Erwärmung, wobei sie sich bald entfärbt. Man giefst dann den gebromten Aether nach und nach in überschüssige concentrirte alkoholische Kalilauge und destillirt nach Beendigung der Reaction den Alkohol in einem Wasserdampfstrom ab. Mit dem Alkohol geht das Keton $C_7H_{14}O$ über. Der Rückstand wird mit Salzsäure angesäuert, mit Wasser verdünnt und so lange destillirt, als das Destillat sauer reagirt. Dasselbe enthält die Capronsäure und Methylisobutylglycerinsäure, welche man nach der Abscheidung (durch Eindampfen mit kohlens. Natron und Ansäuern mit Schwefelsäure) durch Destillation trennt, wobei die letztere zurückbleibt. Die *Capronsäure* stimmte mit der von Rohn (1) aus Isobutylacetessigäther erhaltenen überein, gab jedoch ein *Calciumsalz* mit $3H_2O$, welches aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisirte, und ein *Baryumsalz* mit $2H_2O$. Die *Methylisobutylglycerinsäure*, welche bei der Destillation als dicke, beim Erkalten feste braune Masse (Anhydrid?) zurückbleibt, bildet, aus ihren Salzen abgeschieden, eine ziemlich bewegliche, in Wasser, besonders heifsem, lösliche Flüssigkeit. Beim Erhitzen liefert sie gummiartige Anhydride. Ihr *Baryumsalz* bildet kleine wasserfreie Nadeln, ebenso das aus Alkohol krystallisirte *Calciumsalz*; letzteres ist in heifsem Wasser weniger löslich, als in kaltem, so dafs eine bei 10° gesättigte Lösung sich in der Wärme in eine Gallerte verwandelt, die aus mikroskopischen, zu Kugeln vereinigten Nadeln gebildet ist. — Die übrigen Säuren befinden sich in dem salzsauren Destillationsrückstande. Man zieht denselben mit Aether aus und behandelt den Aetherrückstand mit kochendem Wasser, so lange dasselbe noch beim Erkalten Krystalle absetzt, befreit diese Krystalle von etwas beigemischter Methylisobutylglycerinsäure durch Absaugen, extrahirt sie dann zur Entfernung der Heptensäure mit Chloroform und krystallisirt sie einigemal aus kochendem Wasser um. Die so erhaltene *Säure* $3C_7H_{10}O_2 + H_2O$ bildet flache, mehrere cm lange atlasglänzende Nadeln, welche bei 151°

(1) JB. f. 1877, 688.

schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Mit Eisenchlorid giebt sie eine blaſsbraune Färbung. Sie zersetzt Carbonate erst beim Erwärmen. Das in Wasser und Alkohol sehr lösliche *Baryumsalz* bildet kleine asbestartige Nadeln von der Formel $C_{21}H_{30}BaO_7$. Die *Heptensäure* $3\,C_7H_{10}O_3 + H_2O$ wird leicht erhalten durch Zersetzung des zweifach-gebromten Methylisobutylglycerinsäureäthers mit alkoholischer Kalilösung. Sie bildet silberglänzende Schüppchen vom Schmelzpunkt 185°. Phosphorchlorid verwandelt sie in ein gegen Wasser indifferentes Oel ($C_7H_8OCl_2$?), welches bei 21° unter Zersetzung siedet. Mit Ammoniak giebt dasselbe ein entsprechendes *Amid*, welches bei 251° unter Zersetzung schmilzt. Alkohol löst das Oel, wie es scheint, zuerst unter Bildung von $C_7H_9O_2Cl$, denn auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein *Amid* $C_7H_9O_2NH_2$ in langen feinen, bei 87° schmelzenden Nadeln; läſst man den Alkohol länger einwirken, wobei Erwärmung eintritt, so fällt nun Wasser den *Aether* $C_7H_9O_2 . OC_2H_5$, welcher unter 10 cm Druck bei 129 bis 130°, unter gewöhnlichem Druck bei 230 bis 240° unter Zersetzung siedet.

G. Harrow (1) hat den *Diacetsuccinsäureäther* (2), dessen Darstellung Er genau beschreibt, der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure unterworfen. 20 g des Aethers werden mit 150 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) am Rückfluſskühler so lange gekocht, als sich noch Gas entwickelt (das Gas ist Kohlensäure, von der etwa 1 g entsteht), dann im Dampfstrome destillirt. Mit dem Wasser geht Alkohol über und ein anisähnlich riechendes Oel, welches nach wiederholter Destillation bei 208 bis 209° siedet. Es ist der *Aether der Pyrotritarsäure* (3) oder *Uvinsäure* (4) $C_7H_7O_3 . C_2H_5$ und liefert bei der Verseifung diese Säure, deren Schmelzpunkt bei 135° liegt. Sie ist fast unlöslich in kaltem, beträchtlich löslich in kochendem Wasser, löslich in Aether, aus welchem sie in prismatischen Nadeln krystallisirt. Erwärmt

(1) Chem. Soc. J. **33**, 425. — (2) Rügheimer, JB. f. 1874, 567. — (3) Wislicenus und Stadnicki, JB. f. 1868, 588. — (4) Böttinger, JB. f. 1874, 580.

man etwas Pyrotritarsäure mit zwei Tropfen rauchender Salzsäure und fügt dann 6 Tropfen Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine schöne kirschrothe Färbung. Das *Natriumsalz* $C_7H_7NaO_3$ ist eine weifse krystallinische, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Masse. Durch Zersetzung des Silbersalzes mit Aethyljodid wurde der ursprüngliche Aether wieder erhalten. — Der Destillationsrückstand enthält eine um CO_2 reichere Säure, die *Carbopyrotritarsäure* $C_8H_8O_5$, theils in freiem Zustande, theils als *Aethyläther*, welcher durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseift wird. Die Säure krystallisirt aus kochendem Wasser, in welchem sie ziemlich löslich ist, in sehr feinen langen, bei 230 bis 231° schmelzenden Nadeln, besonders bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich. Das *Natriumsalz* $C_8H_7NaO_5 + 3H_2O$(?) krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich und besitzt, wie das Ammoniumsalz, einen dauernden bitteren Geschmack. Das *Silbersalz* $C_8H_7AgO_5$ bildet einen dicken Niederschlag, aus kochendem Wasser krystallisirt, feine Nadeln. Am Lichte wird es grau. Beim Erhitzen entweicht Carbopyrotritarsäure und Pyrotritarsäure. Der Aethyläther $C_8H_7O_5 . C_2H_5$ bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 80 bis 81°. Beim Erhitzen zerfällt die Carbopyrotritarsäure in Pyrotritarsäure und Kohlensäureanhydrid. Sie wird durch 1 Aeq. Natronhydrat neutralisirt und ist demnach einbasisch; erwärmt man sie aber einige Zeit mit 2 Aeq. Natronhydrat, so giebt zugesetzte *Silber*lösung nicht mehr einen braunen, sondern einen weifsen Niederschlag des zweibasischen Salzes $C_8H_8Ag_2O_6$. Die Carbopyrotritarsäure gehört danach zu den Aetheranhydriden. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie Essigsäure und Bernsteinsäure. Auf Grund dieses Verhaltens stellt Harrow folgende Gleichungen auf, welche zugleich die Constitution der obigen Körper ergeben :

```
CH3          CH2H                                              CH3          CH2
|            |                                                 |            ||
CO           CO  OC2H5                                         CO           C—O
|            |   |                                             |            |  |
CH———————————CH.CO   + H2SO4 = C2H5HSO4 + H2O + CH———————————CH-CO
|                                                              |
CO.OC2H5                                                       CO.OC2H5
Diacetsuccinsäureäther;                                        Carbopyrotritarsäure-
                                                                    äther;

CH3          CH2
|            ||                       CH3          CH3
CO           C.OH                     |            |
|            |                        COOK         COOK
CH———————————CH.COOK + 2 HOK =  ——————————————————————————
|                                     CH2——————————CH2.COOK
CO.OK                                 |
2basisches Kalisalz;                  COOK

CH3          CH2                      CH3          CH2
|            ||                       |            ||
CO           C—O                      CO           C
|            |  |                     |            ||
CH———————————CH-CO        =           CH———————————CH  +  CO2
|                                     |
COOH                                  COOH
Carbopyrotritarsäure;                 Pyrotritarsäure.
```

Er verwirft demnach die von Böttinger aufgestellte Constitutionsformel der Pyrotritarsäure.

A. Bauer und J. Schuler (1) theilten Ihre (2) Versuche über *Synthese der Pimelinsäure* (3) ausführlicher mit. Die Säure wurde zunächst in Form ihres Kalksalzes abgeschieden durch Vermischen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorcalcium und Aufkochen, wobei übrigens ein beträchtlicher Theil des Salzes in Lösung bleibt (vgl. unten). Das getrocknete Salz wurde mit Aether ausgewaschen, dann mit Schwefelsäure zersetzt und die Säure in Aether aufgenommen. Die wiederum in Ammoniak

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **77**, 289. — (2) JB. f. 1877, 722. — (3) Zur Darstellung des erforderlichen *Amylens* geben Bauer und Schuler folgende Vorschrift. Ein kaltes Gemisch gleicher Volume Schwefelsäure und Wasser wird mit dem gleichen Volum Amylalkohol gemischt und das längere Zeit gestandene Gemisch in einer tubulirten Retorte mit aufwärtsgerichtetem Hals und daran befestigtem Rückflufskühler derartig erwärmt, dafs das im Tubulus befindliche Thermometer beständig 100 bis 105° zeigt und das Ende des Kühlrohrs auf 20 bis 25° erhalten wird; das entweichende Amylen wird durch eine geeignete Kühlvorrichtung verdichtet.

gelöste Säure wurde dann mit Bleiacetat gefällt, das Bleisalz nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Säure ins Silbersalz übergeführt und hieraus durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Die so gereinigte Säure ist eine weiſse, in Büscheln krystallisirende Substanz, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 104°. Die Krystallform ist nach Ditscheiner prismatisch, a : b = 1 : 0,5325. Beobachtete Flächen 0 P (001), $\infty\bar{P}\infty$ (100), $P\infty$ (110). Winkel der Säule = 56°5′. Das *Silbersalz* $C_7H_{10}Ag_2O_4$ verändert sich nicht am Licht oder beim Kochen mit Wasser. Das *Calciumsalz* $C_7H_{10}CaO_4$ ist ein weiſses leichtes krystallinisches Pulver. Eine vergleichende Bestimmung seiner Löslichkeit mit der des pimelins. Calciums von Hlasiwetz und Grabowski (1) ergab in 100 Thl. der wässerigen Lösung :

bei	Pimelins. Calcium aus synthetischer Säure	Pimelins. Calcium aus Camphersäure
1°	0,334	—
19°	0,401	0,465
Siedehitze	0,308	0,245.

Hieraus, sowie aus der Krystallform (2) ergiebt sich die Verschiedenheit beider Säuren. Ferner zeigen die Bestimmungen, daſs die Abscheidung des pimelins. Calciums beim Kochen des Ammonsalses mit Chlorcalcium weniger auf der abnehmenden Löslichkeit beruht, als darauf, daſs durch die Erwärmung die Bildung des Salzes befördert wird, welche auch bei längerem Stehen in der Kälte erfolgt. Die salmiakhaltige Mutterlauge hält noch mehr Kalksalz gelöst als obiger Zahl entspricht, da 100 Thl. 10 procentige Salmiaklösung bei 19° 0,781 Thl. Kalksalz lösen. Das neutrale pimelins. Ammonium giebt keine Fällung mit Salzen von Baryum, Strontium, Magnesium, Zink, Cadmium, Kobalt, Nickel, Eisenoxydul, Manganoxydul. Quecksilberchlorid und Zinnchlorid geben in der Kälte eine Trübung, beim Aufkochen ersteres einen lichtgelben, letzteres einen

(1) JB. f. 1867, 476; vgl. Kachler, JB. f. 1873, 611. — (2) Vgl. Zepharovich, JB. f. 1877, 642.

weifsen Niederschlag. Kupfersalze geben langsam in der Kälte, sogleich beim Aufkochen einen blaugrünen Niederschlag. Eisenoxydsalze geben einen dunkel fleischfarbenen, Aluminiumsulfat und Wismuthnitrat einen weifsen, Uranoxydnitrat einen gelben Niederschlag; die drei letzteren sind im Ueberschufs des Fällungsmittels löslich. Chromsulfat giebt nur in concentrirten Lösungen beim Aufkochen eine grüne Fällung, Quecksilberoxydulnitrat einen weifsen Niederschlag, der sich beim Kochen dunkel färbt.

Versetzt man nach E. Drechsel und H. Möller (1) eine absolut alkoholische Lösung von *Aetherkomensäure* mit einer eben solchen Lösung von 1 Mol. Natriumäthylat, so entsteht ein gelber Niederschlag, der beim Digeriren mit 1 Mol. Chlorkohlensäureäther weifs wird. Das Filtrat enthält *Carbokomensäureäther* $C_{11}H_{12}O_7 = C_4H_2O\begin{cases}CO \cdot OC_2H_5 \\ CO \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5\end{cases}$, welcher durch Eindampfen und Krystallisiren aus heifsem Wasser in feinen weifsen seideglänzenden Nadeln und Blättchen vom Schmelzpunkt 87° (uncorr.) gewonnen wird. Der Aether, welcher mit Diätherkomensäure (Schmelzpunkt 110°) isomer ist, löst sich leicht in Alkohol und Aether, sehr schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Er zerfällt beim Verseifen in Kohlensäure und Komensäure.

Nach E. Maillot (2) entsteht beim Erhitzen gleicher Gewichte *Sebacylsäure* und *Anilin* auf 150° ein neutraler, in siedendem absolutem Alkohol löslicher Körper, das *Sebanilid* und eine einbasische, in kaltem 90 procentigem Alkohol und besonders in Aether lösliche Säure, die *Sebanilsäure*.

F. Becker (3) theilte Näheres über die von Krafft (4) durch Destillation des Ricinusöles unter vermindertem Druck erhaltene *Undecylensäure* $C_{11}H_{20}O_2$ mit. Man gewinnt davon 10 Proc. des Ricinusöls (neben 18 Proc. Oenanthol). Sie schmilzt bei 24,5° und siedet bei 295° (uncorr.); es lassen sich

(1) J. pr. Chem. [2] 17, 168. — (2) Compt. rend. 87, 787. — (3) Ber. 1878, 1412. — (4) JB. f. 1877, 955.

jedoch nur kleine Mengen ohne Zersetzung destilliren. Im luftverdünnten Raume sinkt der Siedepunkt unter 200°. Durch fractionirte Krystallisation des *Baryumsalzes* $(C_{11}H_{19}O_2)_2Ba$ wurde die Säure als vollkommen einheitlich erkannt. Dieses Salz ist schwer löslich (es löst sich bei 15° in 1073 Thl. Wasser). Zur Darstellung des *Bromadditionsproductes* $C_{11}H_{20}Br_2O_2$ löst man die Undecylensäure zweckmäſsig in Schwefelkohlenstoff. Eine solche Lösung nimmt 1 Mol. Brom mit Begierde auf und hinterläſst nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs das Bromid als harte, groſskrystallinische Masse, welche bei 38° schmilzt und unbeständig ist. Durch schmelzendes Kalihydrat wird die Undecylensäure in Essigsäure und *Nonylsäure*, durch vorsichtiges Erwärmen mit Salpetersäure dagegen in *Sebacinsäure* übergeführt.

F. Krafft (1) hat die Undecylensäure mit Hülfe des vorerwähnten Dibromids in *Undecolsäure* $C_{11}H_{18}O_2$ verwandelt. Das Bromid verliert in Berührung mit alkoholischem Kali schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff unter Bildung eines öligen Körpers (Monobromundecylensäure ?). Erhitzt man aber das Bromid mit der alkoholischen Lösung von 2 Mol. KOH 2 bis 3 Stunden auf 180°, so entsteht Undecolsäure, welche aus der mit Wasser verdünnten Reactionsmasse durch Säuren als blendend weiſse krystallinische Masse abgeschieden wird. Die Undecolsäure schmilzt bei 59,5° und läſst sich im luftverdünnden Raume ohne merkliche Veränderung destilliren. Sie ist in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, sehr schwer in Wasser, aus welchem sie, wie auch aus verdünntem Weingeist, beim Erkalten in dünnen glänzenden Blättchen erhalten wird. Die Undecolsäure liefert wohlcharakterisirte, meistens krystallisationsfähige, schwer lösliche Salze. Analysirt wurden das *Baryumsalz* $(C_{11}H_{17}O_2)_2Ba$ (warzige Krusten, die sich bei 15,5° in 212 Thl. Wasser lösen), das *Calciumsalz* $(C_{11}H_{17}O_2)_2Ca + H_2O$ und das *Silbersalz* $C_{11}H_{17}O_2Ag$. Schmelzendes Kali-

(1) Ber. 1878, 1414.

hydrat führt die Undecolsäure in eine flüssige, bei 220 bis 222° siedende Fettsäure, wahrscheinlich Oenanthylsäure über, rauchende Salpetersäure in *Azelaïnsäure* $C_6H_{16}O_4$, welche man auf diesem Wege am bequemsten darstellt.

Derselbe (1) hat ferner die Undecylensäure in gesättigte *Undecylsäure* übergeführt, indem Er sie mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 200 bis 220° erhitzte. Die Reactionsmasse wird zur Reinigung mit schwefliger Säure, dann in alkalischer Lösung mit Natrium behandelt. Die ausgeschiedene Säure wurde in luftverdünntem Raume destillirt, der bei 227 bis 230° übergehende Antheil (etwa 70 Proc.) durch Lösen in alkoholischem Amoniak, Zusatz von alkoholischer Bleizuckerlösung (die zur Fällung von 70 bis 80 Proc. der ganzen Menge genügte) und Zusatz von Wasser als Bleisalz gefällt und aus diesem durch Salpetersäure abgeschieden. Die so gereinigte Undecylsäure $C_{11}H_{22}O_2$ bildet eine farblose, unmittelbar nach dem Erstarren durchsichtige, sich aber bald aufblätternde schuppige Masse. Sie schmilzt bei 28,5° und siedet unter 160 mm Druck bei 228°. In Wasser ist sie nicht löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sie besitzt noch nicht die indifferenten Eigenschaften der Palmitinsäure, ätzt vielmehr ziemlich stark und hat einen in der Kälte schwachen, nicht unangenehmen, an Capronsäure erinnernden Geruch. Brom wirkt sehr langsam und erst in der Wärme darauf ein.

In einer weiteren (2) Mittheilung über die *Eläomargarinsäure* bezeichnet Cloëz (3) mit diesem Namen die bei 41° schmelzende Säure $C_{17}H_{30}O_2$, welche aus dem krystallinischen Salz gewonnen wird, das bei der Verseifung des Eläococcaöls mit alkoholischem Kali entsteht. Das Oel liefert etwa 72 Proc. dieser Säure und enthält dieselbe in Form des *Triëläomargarins*, welches, ursprünglich flüssig, die Eigenschaft besitzt, am Lichte fest zu werden. Lösungen der Säure in Aether und Schwefelkohlenstoff bleiben

(1) Ber. 1878, 2218. — (2) JB. f. 1876, 905. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 7, 756 aus Journ. de Pharm. [4] 15, 5.

unverändert, wenn sie vor Licht und Luft geschützt werden; dem Lichte ausgesetzt und dann destillirt hinterlassen sie jedoch eine bei 71° (1) schmelzende Säure, die *Eläostearinsäure*, nebst einer geringen Menge flüssiger Säure, der *Eläolsäure* (siehe unten). Eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Eläomargarinsäure erfüllt sich bei der Belichtung mit prächtigen Krystallblättchen der weniger löslichen Eläostearinsäure. Die Eläostearinsäure ist als Glycosid in dem durch das Sonnenlicht oder andere Einflüsse fest gewordenen Eläococcaöl enthalten und die Ursache dieses Festwerdens. Erhitzt man Eläomargarin- oder Eläostearinsäure auf 175 bis 180° in Röhren, welche Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäure enthalten, so verwandeln sie sich in die flüssige Eläolsäure, welche ebenfalls in dem fest gewordenen Eläococcaöl enthalten ist. Alle drei Säuren haben die gleiche Zusammensetzung.

G. Tassinari (2) stellt einige Derivate der *Arachinsäure* (3) dar. Die angewendete Säure schmolz bei 77°. Das Kaliumsalz, mit Acetylchlorid am Rückflußkühler behandelt, liefert *Arachinacetanhydrid* $(C_2H_3O)O(C_{20}H_{39}O)$ in farblosen Schuppen vom Schmelzpunkt 60°, welche durch Wasser und Alkohol leicht zersetzt werden. *Arachinvaleranhydrid* $(C_5H_9O)O(C_{20}H_{39}O)$, entsprechend dargestellt, schmilzt bei 68°. *Arachylchlorid* $C_{20}H_{39}O.Cl$ wurde aus dem Kaliumsalz durch in Chloroform gelöstes Phosphorchlorür erhalten. Aus Aether umkrystallisirt bildet es seideglänzende, sehr leicht zersetzliche Schuppen vom Schmelzpunkt 66 bis 67°. Salpetersäure und Salpeterschwefelsäure greifen die Arachinsäure nicht merklich an, beim Erwärmen erfolgt Oxydation. Uebergießt man aber ein Gemisch von Arachinsäure und Salpeter unter Abkühlen mit Schwefelsäure, so bildet sich *Nitroarachinsäure* $C_{20}H_{39}(NO_2)O_2$, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 70° schmilzt. Durch Zinnchlorür wird sie in eine bei 59° schmelzende *Amidoarachinsäure* $C_{20}H_{39}(NH_2)O_2$ übergeführt,

(1) An einer andern Stelle der benutzten Quelle ist die Differenz der Schmelzpunkte von Eläomargarin- und Eläostearinsäure zu 23° angegeben. — (2) Gazz. chim. ital. 8, 305; Ber. 1878, 2081 (Corresp.). — (3) JB. f. 1871, 808.

welche durch mehrmaliges Schmelzen mit Wasser von den Zinnsalzen vollständig befreit werden kann, da sie sich weder mit Säuren noch mit den Salzen der schweren Metalle verbindet.

Ch. T. Kingzett (1) hat Seine (2) Untersuchung der *Säuren* aus *Cacaobutter* mit den Analysen mitgetheilt.

Aromatische Säuren.

C. Friedel und J. M. Crafts (3) haben bei Fortsetzung Ihrer *synthetischen* Versuche (4) gefunden, daſs Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sich direct mit zugeleiteter trockener Kohlensäure zu *Benzoësäure* verbindet :

$$C_6H_6 + CO_2 = C_6H_5CO_2H;$$

oder, wie Friedel und Crafts unter Annahme der Bildung einer organischen Aluminiumverbindung vorziehen :

$$C_6H_5Al_2Cl_5 + CO_2 = C_6H_5 . CO_2 . Al_2Cl_5;$$
$$C_6H_5 . CO_2 . Al_2Cl_5 + H_2O = C_6H_5 . CO_2H + Al_2Cl_5(OH)$$ (5).

Mit viel gröſserer Energie absorbirt Benzol unter denselben Umständen Schwefligsäureanhydrid, während Ströme von Chlorwasserstoff entweichen. Bestimmt man das Gewicht des letzteren durch Absorption und unterbricht die Operation, sobald dasselbe merklich die Hälfte des angewendeten Chloraluminiums überschreitet, durch Eingieſsen in kaltes Wasser, so läſst sich letzterem durch Aether *Benzolsulfinsäure* $C_6H_5 . SO_2H$ entziehen :

$$C_6H_5Al_2Cl_5 + SO_2 = C_6H_5 . SO_2 . Al_2Cl_5;$$
$$C_6H_5 . SO_2Al_2Cl_5 + H_2O = C_6H_5SO_2H + Al_2Cl_5(OH).$$

Ebenso bildet sich aus Benzol und Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Chloraluminium β-oder *Orthobenzoylbenzoësäure* :

$$C_6H_6 + C_6H_4(CO)_2O = C_6H_5 . CO . C_6H_4 . CO_2H.$$

(1) Chem. Soc. J. 1878, 1, 38. — (2) JB. f. 1877, 728 und 954. — (3) Compt. rend. 86, 1868. — (4) JB. f. 1877, 625. — (5) Es ist zu bemerken, daſs das ursprüngliche Product mit Wasser behandelt wird; vgl. S. 881.

Die Anhydride einbasischer Säuren führen zur Bildung von Ketonen; so giebt Essigsäureanhydrid *Acetophenon* :

$$C_6H_6 + (C_2H_3O)_2O = C_6H_5.CO.CH_3 + C_2H_4O_2.$$

A. Destrem (1) hat die Einwirkung von *Benzoylchlorid* auf *Leucin* untersucht. Beide Körper reagiren auf einander bei 100°. Entfernt man nach Beendigung der Reaction die entstandene Benzoësäure mit lauwarmem Wasser und behandelt den Rückstand mit warmem Alkohol, so geht der gröfsere Theil in Lösung. Der unlösliche Rückstand besteht aus *Leucinanhydrid (Amidocapronsäureanhydrid)* $(C_6H_{12}NO)_2O$. Dasselbe ist ein amorphes weifses Pulver, welches bei fortgesetzter Behandlung mit siedendem Alkohol gelatinös wird. Es wird nur schwierig durch Wasser in Leucin zurückgeführt. Der in Alkohol lösliche Theil ist *Benzoylamidocapronsäureanhydrid* $[C_6H_{11}(C_7H_5O)NO]_2O$, eine amorphe, gelbe, bei 85° schmelzende Substanz, welche sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol löst und durch kochendes Wasser in Benzoësäure und das obige Anhydrid zerfällt. Bei der Einwirkung von Benzoësäure auf Leucin bei 200° in zugeschmolzenen Röhren erhielt Destrem (2) ebenfalls zwei Verbindungen, nämlich das in Aether unlösliche, aus heifsem Alkohol in weifsen Nadeln krystallisirende *Leucinimid* $C_6H_{11}NO$ und eine in Aether lösliche, welche aus ihrer Lösung in kohlens. Natron durch Salzsäure als mikroskopisch-krystallinische Masse ausfällt und nach ihrer Zusammensetzung als ein *Homologes der Hippursäure* $C_6H_{12}(C_7H_5O)NO_2$ anzusehen ist.

M. Conrad und W. R. Hodgkinson (3) haben Ihre (4) Untersuchung über *Synthese phenylirter Fettsäuren* mit den Analysen veröffentlicht. Der durch Einwirkung von Natrium auf Essigsäurebenzyläther (über dessen Darstellung Conrad und Hodgkinson Angaben machen) neben essigs. Natron erhaltene *Hydrozimmtsäurebenzyläther (Hydrocinnameïn)* ist eine gelb-

(1) Compt. rend. **86**, 484; Bull. soc. chim. [2] **30**, 561 (Corresp.). — (2) Bull. soc. chim. [2] **30**, 481. — (3) Ann. Chem. **193**, 298. — (4) JB. f. 1877, 656.

liche, zwischen 290 und 300° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,074 bei 21° (gegen Wasser von 17,5°) und angenehmem aromatischem Geruch. Als Nebenproducte entstehen bei dieser Reaction *Toluol* und *Zimmtsäure*, von denen die letztere in die wässerige Lösung des Reactionsproductes übergeht (früher für Hydrozimmtsäure gehalten). Die Bildung beider Körper ist auf die Einwirkung des Natriums auf das Hydrocinnameïn zurückzuführen, welche, wie besondere Versuche zeigten, nach der Gleichung :

$$2\,C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . O . CH_2 . C_6H_5 + Na_2$$
$$= 2\,C_6H_5 . CH : CH . COONa + 2\,CH_3 . C_6H_5 + H_2$$

verläuft. — In analoger Weise unterscheidet sich die Einwirkung des Natriums auf Propionsäurebenzyläther von der von Oppenheim und Hellon (1) studirten Reaction gegen Propionsäureäthyläther. Der *Propionsäurebenzyläther* $C_{10}H_{12}O_2$, welcher durch Erhitzen von Benzylchlorür mit propions. Kali und 96 procentigem Alkohol gewonnen wurde, ist eine farblose, sehr angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 219 bis 220° und dem spec. Gewicht 1,0360 bei 16,5° (gegen Wasser von 17,5° als Einheit). Das Reactionsproduct mit Natrium giebt auf Zusatz von Wasser ein Oel, welches neben *Toluol* hauptsächlich aus *Benzylpropionsäurebenzyläther* (*Phenylbuttersäurebenzyläther*) besteht, einer gelblichen, angenehm riechenden Flüssigkeit vom Siedepunkt 320 bis 325° und dem spec. Gewicht 1,046 bei 16,5° (gegen Wasser von 16,5°), welche eben so schwer verseift wird wie das Hydrocinnameïn. Die wässerige Lösung enthält aufser

(1) JB. f. 1877, 699; Conrad und Hodgkinson halten den hierbei erhaltenen Propionylpropionsäureäther nicht für

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \quad \text{sondern für} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\text{-}CO\text{-}CH_2CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

β-Propionylpropionsäureäther α-Propionylpropionsäureäther,

da derselbe bei 199°, also 6° *niedriger* als der β-Acetopropionsäureäther (Conrad, JB. f. 1877, 691) siedet, während der α-Acetopropionsäureäther bei 186° siedet.

Propionsäure *Phenylcrotonsäure* $C_{10}H_{10}O_2$, welche mit der von Perkin (1) beschriebenen Säure übereinstimmt. Sie schmilzt bei 82°, ist leicht löslich in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und kochendem Wasser und krystallisirt aus verdünntem Alkohol iu kurzen rhombischen Prismen. Das *Baryumsalz* $(C_{10}H_9O_2)_2Ba + 2^1/_2 H_2O$ scheidet sich aus kochendem Wasser in Blättchen oder federartigen Krystallen ab, welche im Vacuum über Schwefelsäure verwittern. Das *Silbersalz* $C_{10}H_9O_2Ag$ ist ein krystallinischer Niederschlag. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in Prismen und ist schwer in kaltem, leicht in siedendemAlkohol löslich. Die wässerige Lösung giebt mit Chlorcalcium, Chlorbaryum und Zinksulfat weiſse krystallinische Niederschläge, mit Kupfersulfat einen blaugrünen Niederschlag. *Phenylcrotonsäuredibromid* hinterbleibt beim Verdunsten einer mit Brom vermischten Lösung von Phenylcrotonsäure in Schwefelkohlenstoff als weiſse, bei 135° schmelzende Masse. Dieselbe Phenylcrotonsäure entsteht neben Toluol bei der Behandlung von Benzylpropionsäurebenzyläther mit Natrium. Durch Natriumamalgam wird sie in eine flüssige *Phenylbuttersäure* übergeführt, deren Baryumsalz leicht löslich ist, während das Zink-, Silber- und Kupfersalz Niederschläge darstellen. — Der *Buttersäurebenzyläther* $C_{11}H_{14}O_2$ ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 238 bis 240° und dem spec. Gewicht 1,016 bei 16° (gegen Wasser von 17,5°). Durch Natrium entstehen aus demselben: *Toluol, Benzylbuttersäurebenzyläther (Phenylvaleriansäurebenzyläther)* $C_7H_7 . C_4H_6O_2 . C_7H_7$ als eine bei 330 bis 340° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,027 (gegen Wasser von 17,5°), *Buttersäure* und *Phenylangelicasäure* $C_6H_5 . C_4H_6 . COOH$. Die letztere schmilzt bei 82° (2), ist schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich und giebt ein *Calciumsalz*, welches sich aus kochendem Wasser in feder-

(1) JB. f. 1877, 789. — (2) Denselben Schmelzpunkt zeigt die Säure von Fittig und Bieber (JB. f. 1869, 583) nicht aber die Säure von Perkin (a. a. O.). Die früher (JB. f. 1877, 657), als Phenylvaleriansäure aufgefaſste Säure vom Schmelzpunkt 78° ist wahrscheinlich ebenfalls Phenylangelicasäure.

artigen Krystallen ausscheidet. Conrad und Hodgkinson weisen auf einige Regelmäfsigkeiten in den physikalischen Eigenschaften der beschriebenen Aether hin und stellen allgemeine Formeln für ihre Bildung auf.

M. Conrad (1) machte weitere Mittheilung über *phenylirte Fettsäuren*. *Benzylacetessigäther* $C_{13}H_{16}O_3$, nach der von Conrad und Limpach (2) angegebenen Methode aus Acetessigäther, Natriumäthylat und Benzylchlorid dargestellt, ist eine Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,036 bei 15,5° gegen Wasser von 16,5°, welche, entgegen der Angabe Ehrlich's (3), unzersetzt bei 276° siedet. Durch Zusatz von Natriumäthylat und zweistündiges Erhitzen mit Methyljodid wird er in *Methylbenzylacetessigäther*

$$CH_3.CO.C\begin{cases}CH_3\\C_7H_7\\COOC_2H_5\end{cases}$$

übergeführt, eine aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 287° und dem spec. Gewicht 1,046 bei 23° gegen Wasser von 17,5°. Durch Verseifung desselben wird die *Methylbenzylessigsäure* $C_{10}H_{12}O_2$ erhalten, welche bei 34° schmilzt, bei 275° siedet, sich schwer in kaltem Wasser etwas leichter in heifsem löst. Das *Silbersalz* $C_{10}H_{11}O_2Ag$ ist ein krystallinischer Niederschlag. Das Natriumsalz giebt Niederschläge mit Zink- und Kupfersalzen, keine mit Chlorbaryum und Chlorcalcium. Der *Benzyläther* oder das *Methylhydrocinnameïn*, aus dem Kaliumsalz durch Benzylchlorid erhalten, ist eine farblose, bei 332° (4) siedende, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit. — *Aethylbenzylacetessigäther* $C_{15}H_{20}O_3$ wird auf analoge Art dargestellt und bildet eine farblose, bei 295 bis 298° siedende Flüssigkeit. — *Benzylacetsuccinsäureäther* :

$$CH_3\text{-}CO\text{-}C\begin{cases}CH_2\text{-}COOC_2H_5\\C_7H_7\\COOC_2H_5\end{cases}$$

wurde aus Acetsuccinsäureäther, Natriumäthylat und Benzylchlorid dargestellt. Siedepunkt 310°, spec. Gewicht 1,088 bei 15° gegen Wasser von 16,5°.

(1) Ber. 1878, 1055. — (2) Dieser Bericht S. 706. — (3) JB. f. 1877, 689. — (4) Laut Druckfehlerverzeichnifs.

A. Bernthsen (1) machte eine weitere (2) ausführliche Mittheilung über *Amidine* und *Thiamide einbasischer organischer Säuren*. Das *Benzenylisodiphenylamidin* $C_6H_5 . C\langle^{NH}_{N(C_6H_5)_2}$ (3) ist mit dem Benzenyldiphenylamidin (4) isomer. Es krystallisirt aus Aether in gelblichen, fettglänzenden, zerbrechlichen Tafeln oder flachen Prismen, aus Petroläther in concentrisch gruppirten Tafeln. Die Krystalle sind nach Bodewig rhombisch; a : b : c = 0,94098 : 1 : ?. Auftretende Formen c = 0P (001), a = $\infty\bar{P}\infty$ (100), b = $\infty\breve{P}\infty$ (010), p = ∞P (110). Normalwinkel p : p = 86°31′. Dünne Tafeln nach c, a ist ziemlich grofs, b klein entwickelt, Spaltbarkeit nicht nachweisbar. Das *salzs. Salz* $C_{19}H_{16}N_2$, HCl ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether kaum löslich. Es fällt daher aus der alkoholischen Lösung durch Aether als weifser Niederschlag oder in weifsen Nadeln aus. Aus Alkohol krystallisirt es bisweilen in mefsbaren Prismen. Dieselben gehören nach Bodewig dem monosymmetrischen System an; a : b : c = 0,5294 : 1 : 0,5072; β = 85°52′. Beobachtete Flächen a = $\infty P\infty$ (100), b = $\infty \mathrm{P}\infty$ (010), p = ∞P (110), e = $\mathrm{P}\infty$ (011), m = $2\mathrm{P}\infty$ (021), o = +P (11$\bar{1}$). Normalenwinkel p : p = 55°40′, p : e = 74°29′ und 81°8′. Gut spaltbar nach a, Zwillingsbildung nach a. Die Ebene der optischen Axen ist parallel b. Optisch negativ. Durch fractionirte Fällung mit Platinchlorid wird das *Platindoppelsalz* $(C_{19}H_{16}N_2, HCl)_2PtCl_4$ als ein, zuweilen im ersten Augenblick halbflüssiger Niederschlag erhalten. Das *salpeters. Salz* krystallisirt aus Wasser in grofsen luftbeständigen Prismen und schmilzt bei 213 bis 215° unter Zersetzung. Es ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich. Das *Rhodanat*, als Nebenproduct bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die freie Base gewonnen,

(1) Ann. Chem. 192, 1. — (2) Die früheren finden sich in Ann. Chem. 184, 290 und 321. — (3) JB. f. 1877, 486. — (4) Bernthsen, JB. f. 1876, 711 (daselbst Benzenyldiphenylamimid genannt); Wallach u. Hoffmann, JB. f. 1875, 678, wo die Formel

$$C_6H_5\langle^{NH . C_6H_5}_{NC_6H_5} \quad \text{in} \quad C_6H_5 . C\langle^{NHC_6H_5}_{NC_6H_5} \quad \text{abzuändern ist.}$$

krystallisirt aus viel heifsem (auch aus salzsäurehaltigem) Wasser in kleinen harten farblosen luftbeständigen Prismen und schmilzt bei 202,5 bis 203,5°. Die *Oxalate* sind amorph. Das Benzenylisodiphenylamidin spaltet sich beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 180° in Ammoniak und *Benzodiphenylamid* (Diphenylbenzamid) $C_6H_5 . CO . N(C_6H_5)_2$, welches mit der aus Benzoylchlorid und Diphenylamin entstehenden Verbindung (1) identisch ist. Es krystallisirt aus Alkohol in weifsen, bis 15 mm langen Nadeln vom Schmelzpunkt 176,5 bis 177°. In Aether, kaltem Alkohol und kaltem Wasser ist es wenig löslich. Das Krystallsystem ist nach Bodewig rhombisch; a : b : c = 0,95007 : 1 : 0,32428. Beobachtete Formen a = $\infty\bar{P}\infty$ (100), b = $\infty\breve{P}\infty$ (010), c = 0P (001), p = ∞P (110), e = $\breve{P}\infty$ (011). Winkel p : p = 87°4′, c : e = 17°58′; a und c herrschen vor. Gute Spaltbarkeit nach c. Ebene der optischen Achsen parallel c. Achse b ist erste Mittellinie und negativ. Dispersion sehr grofs. Beim Erhitzen für sich spaltet sich das Benzenylisodiphenylamidin in Benzonitril und Diphenylamin :

$$C_6H_5 . C \begin{cases} NH \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases} = C_6H_5 . CN + NH(C_6H_5)_2.$$

Ein Gemisch von Benzenylisodiphenylamidin und Methyljodid verflüssigt sich unter starker Erwärmung und erstarrt alsdann zum Jodhydrat des *Benzenylisodiphenylmethylamidins* :

$$C_6H_5 . C \begin{cases} NCH_3 \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases}.$$

Die freie Base ist syrupös, die meisten Salze amorph. Das *Platindoppelsalz* $(C_{20}H_{18}N_2, HCl)_2, PtCl_4$ ist ein sehr hellgelber Niederschlag, der sich unter Alkohol verflüssigt. Aus Benzenylisodiphenylamidin und *Amylnitrit* oder *Aethylnitrit* bilden sich gelblichweifse Kryställchen, welche bei 167 bis 169° schmelzen und ein Nitrosoderivat zu sein scheinen. Sie zeigen die Liebermann'sche Reaction sehr intensiv. — Der ebenfalls schon früher (2) erwähnte Körper $C_{19}H_{13}N$ besitzt trotz seiner neutralen Reaction

(1) A. W. Hofmann, JB. f. 1865, 413. — (2) JB. f. 1877, 487.

basische Eigenschaften. Er ist leicht löslich in Benzol, mäfsig leicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol, relativ wenig in heifsem. Aus Benzol krystallisirt die Base gewöhnlich in grofsen, schnell verwitternden, mono- oder triklinen Prismen von der Formel $C_{19}H_{13}N + C_6H_6$, bisweilen (namentlich aus heifsen und concentrirteren Lösungen) in kleinen, glänzenden und nicht verwitternden monoklinen Tafeln, welche kein Krystallbenzol enthalten und bei 182 bis 183⁰ schmelzen. Letztere gehören nach Bodewig zum monosymmetrischen System; a : b : c = 0,5875 : 1 : 0,5014; β = 51°23′. Auftretende Flächen : c = 0P (001), b = ∞P∞ (010), e = P∞ (011), p = ∞P (110), x = +mP∞. Normalenwinkel p : p = 49°9′, p : c = 55°27′, b : e = 68°36′. Die Krystalle sind tafelförmig nach c und spalten vollkommen nach b. Die Ebene der optischen Achsen ist senkrecht zu b, die Achse b ist erste Mittellinie und negativ. Die Base giebt, mit Salpetersäure erhitzt, auf Zusatz vou Wasser ein Nitroproduct; sie wird durch Kochen mit Acetylchlorid oder Eisessig und Chromsäure nicht merklich verändert, ebensowenig durch Destillation über Natronkalk. Das *salzs. Salz* $C_{19}H_{13}N$, HCl bildet prächtig granatrothe bis rothgelbe schmale Prismen, schmilzt über 220⁰ und wird durch Wasser zersetzt. In salzsäurehaltigem Wasser löst es sich schwer mit gelber Farbe und starker dunkelgrüner Fluorescenz. Das *Platindoppelsalz* entspricht der Formel $(C_{19}H_{13}N, HCl)_2PtCl_4$. Das *Nitrat* bildet zarte gelbliche Nadeln, welche von reinem Wasser ebenfalls zersetzt werden. — Das der obigen Benzenylverbindung entsprechende *Aethenylisodiphenylamidin* $CH_3\text{-}C\left\langle{NH \atop N(C_6H_5)_2}\right.$ erhielt Bernthsen durch 6 bis 8 tägiges Erhitzen gleicher Moleküle von Acetonitril und salzs. Diphenylamin auf 140 bis 150⁰ (1). Es bildet Tafeln oder kurze Prismen vom Schmelzpunkt 62 bis 63⁰, löst sich sehr leicht in kaltem Alkohol und reagirt in dieser Lösung stark

(1) Auch hier entsteht bei höherer Temperatur (200⁰) eine Base $C_{14}H_{11}N$, welche aus ihrer salzs. Lösung in graugelben Flocken ausfällt und das *Platinsalz* $(C_{14}H_{11}N, HCl)_2PtCl_4$ liefert.

alkalisch. Diese Eigenschaften unterscheiden es von dem isomeren Aethenyldiphenylamidin (1). Die Krystalle sind nach den Messungen von Bodewig monosymmetrisch; a : b : c = 1,14162 : 1 : 1,22157, β = 71°29′. Beobachtete Formen : c = 0 P (001), a = ∞P∞ (100), p = ∞P (110), q = +P∞ (10$\bar{1}$). Normalenwinkel p : p an b = 85°28′, a : q = 51°34′, a : c = 71°29′. Die Krystalle sind tafelförmig nach c. Die Ebene der optischen Achsen ist ∞P∞ (010). Das salzs. Salz wurde in Form eines im Exsiccator erstarrenden Syrups erhalten, das Platindoppelsalz $(C_{14}H_{14}N_2, HCl)_2PtCl_4$ als hochgelbes, scheinbar nicht krystallinisches Pulver. Das *Sulfat* und *Nitrat* sind harzartige, sehr leicht lösliche Massen. Das *Rhodanat*, welches neben Acetodiphenylthiamid bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die in Rede stehende Base entsteht, bildet dünne, farblose, anscheinend monokline Tafeln und ist weniger leicht löslich. — Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Amidine ist schon berichtet worden (2). Bezüglich der entsprechenden Reaction mit Schwefelkohlenstoff ist Folgendes nachzutragen. *Benzenyldiphenylamidin* zerfällt bei eintägigem Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 130 bis 140° in *Benzothianilid* und *Phenylsenföl*:

$$C_6H_5\text{-}C\begin{cases}NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + CS_2 = C_6H_5\text{-}C\begin{cases}S\\NHC_6H_5\end{cases} + CSNC_6H_5.$$

Benzenylisodiphenylamidin giebt bei gleicher Behandlung *Benzodiphenylthiamid* und *Rhodanwasserstoff* :

$$C_6H_5\text{-}C\begin{cases}NH\\N(C_6H_5)_2\end{cases} + CS_2 = C_6H_5\text{-}C\begin{cases}S\\N(C_6H_5)_2\end{cases} + CNSH.$$

Das Benzodiphenylthiamid krystallisirt nach Bodewig asymmetrisch; a : b : c = 0,92698 : 1 : 0,76644. Im positiven Octanten oben rechts sind die Winkel der Achsenebenen A = 92°27′, B = 100°38′, C = 84°48′; die der Achsen α = 93°29′,

(1) Aethenyldiphenyldiamin, JB. f. 1874, 787. — (2) JB. f. 1877, 745; Bernthsen schreibt das Benzenylmonophenylamidin jetzt $C_6H_5 . C\begin{cases}NH\\NHC_6H_5\end{cases}$.

β = 100°55′, γ = 84°14′. Beobachtete Formen: o = ′P (111), o′ = ,P (11̄1), ω = P′ (111), ω' = P, (111̄), p = ,′∞P (11̄0), p′ = ∞P,′ (110), c = 0P (001): Normalenwinkel c : p = 84°4′, c : p′ = 80°2′, p : p′ = 84°41′, c : o = 46°6,5′, c : ω = 41°39′. Die alkoholische Lösung des Benzodiphenylthiamids giebt mit Quecksilberchlorid einen weifsen, mit Platinchlorid allmählich einen gelben Niederschlag. Durch Jod sowie Quecksilberoxyd wird die kochende Lösung nicht merklich verändert. *Aethenylisodiphenylamidin* zersetzt sich mit Schwefelkohlenstoff bei 100° in *Rhodanwasserstoff* und *Acetodiphenylthiamid* $C_{14}H_{13}NS$. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in kleinen hellgelben Täfelchen, die sich in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser wenig lösen und bei 110 bis 111° schmelzen. — Das *Acetothiamid* (1) krystallisirt nach C. Bodewig im monosymmetrischen System und zwar tafelförmig nach b. Aufser b traten auf c = 0P (001), p = ∞P (110) und o = —P (111), zuweilen auch +P. Zwillinge nach ∞P∞ (100), tafelförmig nach ∞P∞. Normalenwinkel c : c̲ = 18°10,5′ (also β = 80°55′), p : p = 94°47′. Die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht zur Symmetrieebene. Das Acetothiamid wird durch Quecksilberoxyd, Jodlösung, Silbernitrat, Kupfersulfat, Bleiacetat und Mercuronitrat theils sogleich, theils beim Erwärmen entschwefelt. — Im letzten Abschnitt beschreibt Bernthsen die Einwirkung des Natriumamalgams auf Benzothiamid (2) genauer und theilt mit, dafs Sulfoharnstoff sowohl in alkoholischer wie in wässeriger Lösung durch Natriumamalgam in der Kälte kaum verändert wird, während beim Erwärmen (in wässeriger Lösung) tiefere Zersetzung eintritt. *Phenylacetothiamid* (Thioalphatoluylamid) (3) vereinigt sich direct mit Methyljodid und Aethylbromid zu festen krytallisirbaren Verbindungen, welche als jod- resp. bromwasserstoffs. Salz angesehen werden können, weil sie sich im ersten Moment in Wasser leicht lösen (4) und mit Silbernitrat sofort umsetzen. Schüttelt

(1) JB. f. 1877, 668. — (2) Daselbst, 745. — (3) JB. f. 1875, 669. — (4) Schon nach 1/6 bis 1/2 Minute tritt Trübung und Ausscheidung unangenehm riechender Oele ein.

man die frisch bereitete Lösung des Jodmethylproductes (welches der Formel C_8H_9NS, CH_3S entspricht und bei 138 bis 139° schmilzt) schnell mit frisch gefälltem Chlorsilber, so geht letzteres sofort in Jodsilber über und das Filtrat giebt mit Platinchlorid schön gelbe Blättchen von $(C_9H_{12}NSCl)_2PtCl_4$. — Mit Bittermandelöl verbindet sich Phenylacetothiamid bei 3 bis 4 stündigem Erhitzen unter Wasseraustritt zu einem dicken gelbrothen Oel ($C_{23}H_{22}N_2S_2 = C_6H_5\text{-}CH(NH\text{-}CS\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5)_2$?), dessen verdünnte alkoholische Lösung mit Platinchlorid einen braunen pulverigen Niederschlag von $C_{23}H_{22}N_2S_2$, $PtCl_4$ giebt.

A. Bernthsen und H. Trompetter (1) haben einige weitere *Amidine* durch directe Vereinigung von organischen Cyaniden mit den Chlorhydraten aromatischer Ammoniakbasen dargestellt. *Aethenyltolylamidin* $CH_3\text{-}C{\lt}^{NH}_{NHC_7H_7}$ wird wie Aethenylphenylamidin dargestellt und vom Paratoluidin durch Oxalsäure getrennt. Es krystallisirt aus der ätherischen, mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzten Lösung in dünnen prismatischen, bei 95,5 bis 96° schmelzenden Tafeln. Es reagirt stark alkalisch und ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Petroläther wenig löslich. Das *Oxalat* $C_9H_{12}N_2 . C_2H_2O_4$ bildet kleine, weifse, in Wasser und heifsem Alkohol leicht lösliche Prismen. Das *Platinsalz* $(C_9H_{12}N_2, HCl)_2PtCl_4$ krystallisirt in kugeligen Massen von radial-faseriger Textur, ist in Wasser ziemlich bedeutend, in Alkohol etwas löslich. *Benzenylnaphtylamidin* $C_6H_5\text{-}C{\lt}^{NH}_{NHC_{10}H_7}$ bildet sich aus Benzonitril und salzs. Naphtylamin durch zweitägiges Erhitzen auf 200° und krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten, atlasglänzenden Tafeln, die bei 141° schmelzen und in wässerig-alkoholischer Lösung schwach alkalisch reagiren. Es ist luftbeständig und sublimirt anscheinend unzersetzt. Das *Chlorhydrat* krystallisirt in weifsen, an der Luft sich violett färbenden Prismen, das

(1) Ber. 1878, 1756.

Chromat ist ein schwer löslicher gelber Niederschlag, das *Platinsalz* bildet kleine, concentrisch gruppirte gelbrothe Nadeln, das *Oxalat* $C_{17}H_{14}N_2$, $C_2H_2O_4$ kleine weifse, in kaltem Wasser wenig lösliche Prismen. *Aethenylnaphtylamidin* $CH_3-C\langle^{NH}_{NHC_{10}H_7}$ wird durch zweitägiges Frhitzen von salzs. Naphtylamin mit Acetonitril auf 160 bis 170° erhalten. Es ist eine gummiartige, halbflüssige, bei — 15° spröde Masse, die sich in den meisten Lösungsmitteln (aufser Wasser und Petroläther) in jedem Verhältnifs löst. Die Reaction ist stark alkalisch. Das *Chlorhydrat* bildet farblose, glänzende, in Wasser leicht lösliche Prismen, das *Platinsalz* kleine gelbe, in Wasser etwas lösliche Tafeln, das *saure Oxalat* kleine würfelartige Krystalle, das *Sulfat* weifse, gut ausgebildete Krystalle, das *Nitrat* ein dünnes Oel. — Bernthsen und Trompetter berichten ferner über die aus α-Toluylendiamin (Schmelzpunkt 99°) und Benzonitril entstehenden Basen. Erhitzt man 1 Mol. zweifach-salzs. Toluylendiamin mit 2 Mol. Benzonitril 2 Tage auf 180 bis 190°, so bleibt die Hälfte des letzteren unverändert und es wird eine Base :

$$C_{14}H_{15}N_3\left(=C_6H_5-C\langle^{NH}_{NH-C_6H_3(CH_3)-NH_2}\ ?\right)$$

erhalten, welche in kleinen weifsen Nadeln krystallisirt und in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist : das *Benzenylamidotolylamidin*. Schmelzpunkt 211,5 bis 212°. Das *salzs. Salz* $C_{14}H_{15}N_3$, HCl krystallisirt aus Wasser in fast farblosen Tafeln, das *Platinsalz* $(C_{14}H_{15}N_3, HCl)_2PtCl_4$ in dünnen gelben Blättchen. Das Chromat ist in Wasser sehr schwer löslich. Bei Anwendung gleicher Moleküle von einfach-salzs. Toluylendiamin (1) und Benzonitril wurde eine andere amorphe Base erhalten, deren salzs. Salz ebenfalls nicht krystallisirte. Sie gab ein *Platinsalz* $C_{21}H_{20}N_4$, 2 HCl, $PtCl_4$ und ist daher wohl als *Benzenyltoluylen-*

(1) Durch Auflösen des Amins in der nöthigen Menge Salzsäure als bräunliche strahlige krystallinische Masse von der Formel $C_7H_6(NH_2)_2$, HCl gewonnen.

diamin $C_6H_5 . C\langle^{NH}_{NH\text{-}C_6H_3(CH_3)\text{-}NH}\rangle^{NH} C . C_6H_5$ anzusehen. — Folgende *Thiamide* wurden aus den entsprechenden Amidinen durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 100° neben Rhodanwasserstoff nach der allgemeinen Gleichung :

$$2\,R\text{-}C\langle^{NH}_{NHR'} + CS_2 = R\text{-}C\langle^{S}_{NHR'} + R\text{-}C\langle^{NH}_{NHR'} . CNSH$$

dargestellt. *Benzothiotoluidid* $C_6H_5 . CS . NHC_7H_7$, bereits von Leo (1) erhalten, aus Benzenyltolylamidin und CS_2. Lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 128 bis 129°. *Acetothiotoluidid* $CH_3 . CS . NHC_7H_7$ aus Aethenyltolylamidin und CS_2 oder aus Aethenylditolylamidin (2) und Schwefelwasserstoff. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen schwach gelblichen Prismen vom Schmelzpunkt 127,5 bis 128° und schmeckt intensiv bitter. *Benzonaphtylthiamid* $C_6H_5 . CS . NHC_{10}H_7$. Gelbe glänzende Blätter, bei 147,5° schmelzend. Löst sich in Natronlauge und fällt wieder durch Salzsäure aus; ebenso verhalten sich die folgenden Thiamide. *Acetonaphtylthiamid* $CH_3 . CS . NHC_{10}H_7$. Tafelförmige weifsgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 95,5 bis 96°. *Benzamidotolylthiamid* $C_6H_5 . CS . NHC_6H_3(CH_3)NH_2$. Kleine undeutliche gelbe Krystallblättchen, bei 197° schmelzend. — Die substituirten Thiamide tauschen bei der Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure oder mit Natriumamalgam den Schwefel, im Gegensatz zu den nicht substituirten Thiamiden (3), ziemlich leicht gegen Wasserstoff aus. Aus Benzothianilid entsteht so das bereits von M. Fleischer (4) aus Benzylchlorid und Anilin dargestellte, bei 33° schmelzende *Benzylanilin* $NH(C_6H_5)C_7H_7$. Das *salz. Salz* desselben bildet weifse, bei 197° schmelzende Blättchen. Das *Platinsalz* wurde in Form gelbrother, concentrisch gruppirter Blättchen erhalten. *Aethylnaphtylamin* $NH(C_2H_5)C_{10}H_7$ (5) wird aus Acetonaphtylthiamid bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen.

(1) Inauguraldissertation, Bonn 1878. — (2) Fafsbender, Inauguraldissertation, Bonn 1877. — (3) Bernthsen, im vorhergehenden Artikel S. 748. — (4) JB. f. 1866, 433. — (5) Limpricht, JB. f. 1856, 537.

Das *salzs. Salz* ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich daraus in warzigen, bei 193° schmelzenden, Krystallen aus. Das *Platinsalz* bildet kleine gelbe Prismen. Aus Benzodiphenylthiamid entsteht, wenngleich weniger leicht, *Benzyldiphenylamin* $N(C_7H_7)(C_6H_5)_2$, das in langen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 86,5 bis 87° krystallisirt; es besitzt keine basischen Eigenschaften und ist in kaltem Alkohol wenig, in Wasser kaum, in heifsem Alkohol und Aether leicht löslich.

O. Wallach und A. Gofsmann (1) haben durch Zersetzung des bei 79 bis 80° schmelzenden *Imidchlorids*

$$C_6H_5C\left\langle{Cl \atop N(SO_2C_6H_5)}\right. \quad (2)$$

dessen Darstellung Sie näher beschreiben, mit *Anilin* das *Amidin* $C_6H_5 . C\left\langle{NHC_6H_5 \atop N(SO_2C_6H_5)}\right.$ als gut krystallisirenden, bei 138 bis 139° schmelzenden Körper, und mit Paratoluidin das bei 145 bis 146° schmelzende *Toluidid* $C_6H_5 . C\left\langle{NHC_6H_4CH_3 \atop N(SO_2C_6H_5)}\right.$ erhalten. Durch Ammoniumcarbonat entsteht das schon von Gerhardt beschriebene *Amid*, welches bei 135° schmilzt. Das Amidin zersetzt sich bei der trocknen Destillation zum Theil nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . C\left\langle{NHC_6H_5 \atop N\,SO_2\,C_6H_5}\right. = C_6H_5CN + SO_2 + NH(C_6H_5)_2.$$

F. Fittica (3) hat Seine (4) Untersuchungen über die *isomeren Nitrobenzoësäuren* und ihre Derivate im Zusammenhange mitgetheilt.

E. Widnmann (5) machte eine ausführliche Mittheilung über die *isomeren Nitro-* und *Amidobenzoësäuren* und über *Chloranilbildung* aus den letzteren. Die hauptsächlichen Resultate der Untersuchung sind folgende. 1) Beim Nitriren der Benzoësäure mit Schwefelsäure und Salpeter entstehen nur Meta-, Ortho- und Paranitrobenzoësäure. 2) Dieselben können nicht

(1) Ber. 1878, 753. — (2) A. Wolkow, JB. f. 1872, 708. — (3) J. pr. Chem. [2] **17**, 184. — (4) JB. f. 1875, 565, 702; f. 1876, 585; f. 1877, 369, 612, 737 u. 738. — (5) Ann. Chem. **193**, 202.

als solche, wohl aber mit Hülfe ihrer Barytsalze sicher von einander getrennt werden. Zur Reindarstellung der Orthosäure dürfen nur wohlausgebildete Krystalle (1) des Barytsalzes verwendet werden. 3) Die Metanitrobenzoësäure hat *zwei verschiedene Schmelzpunkte*, welche durch Ueberhitzung bis auf 205° nicht alterirt werden. Die gepulverte Säure schmilzt bei 140 bis 141°; läfst man die geschmolzene Säure langsam erkalten, so schmilzt sie bei abermaligem Erhitzen bei 135 bis 136°, läfst man sie dagegen schnell erkalten oder die langsam erkaltete einige Tage liegen, so schmilzt sie wieder bei 140 bis 141°. 4) Die Ortho- und Paranitrobenzoësäure haben nur *einen* Schmelzpunkt (resp. 147° und 238°). 5) Gemische von je zwei der Isomeren zeigen mitunter bestimmte Schmelzpunkte (2). 6) Die drei isomeren Amidobenzoësäuren liefern mit chlors. Kali und Salzsäure Chloranil resp. Gemische von Tri- und Tetrachlorchinon und zwar am meisten die Paramidobenzoësäure (46 bis 60 Proc.), weniger die Metasäure (34 bis 36 Proc.), am wenigsten die Orthosäure (18 bis 24 Proc.).

O. Grothe (3) hat die (bei 186° schmelzende) *Metajodbenzoësäure* mittelst concentrirter warmer Salpetersäure nitrirt und dabei drei *Nitrosäuren* erhalten, die mit Hülfe der Baryumsalze getrennt wurden. Wir stellen die beobachteten Eigenschaften derselben nachstehend zusammen :

	α-Metajodnitrobenzoësäure.	β-Metajodnitrobenzoësäure.	γ-Metajodnitrobenzoësäure.
Säure	Weifs. Schmelzp. 235°. In Wasser, namentlich salzsäurehaltigem, schwer, in den Lösungen der β- und γ-Säure leicht löslich.	Gelblichweifs. Schmelzpunkt 174°. In Wasser, namentlich angesäuertem, leicht löslich. Schmilzt beim Kochen mit Wasser.	Intensiv gelb. Schmelzpunkt 192°. In Wasser leicht löslich. Schmilzt nicht beim Kochen mit Wasser.
Baryumsalz	$(C_6H_3JNO_2CO_2)_2Ba + 3\,H_2O$. Weifse glänzende Nadeln. Erst in der Wärme wasserfrei.	$(C_6H_3JNO_2CO_2)_2Ba + 6\,H_2O$. Hellgelbe derbe Nadeln. Wird an der Luft wasserfrei.	$(C_6H_3JNO_2CO_2)_2Ba + 3\,H_2O$. Intensiv gelbe Blättchen. Wird über Chlorcalcium wasserfrei.

(1) Haushofer, JB. f. 1877, 785. — (2) Vgl. Widnmann, JB. f. 1877, 740. — (3) J. pr. Chem. [2] **18**, 324.

	α-Metajodnitrobenzoësäure.	β-Metajodnitrobenzoësäure.	γ-Metajodnitrobenzoësäure.
Strontiumsalz	$(C_6H_2JNO_2CO_2)_2Sr + 4H_2O$. Glänzende weiße Nadeln.	$(C_6H_2JNO_2CO_2)_2Sr$. Derbe röthliche Nadeln.	$(C_6H_2JNO_2CO_2)_2Sr + 4H_2O$. Gelbe Nadeln.
Calciumsalz	$(C_6H_2JNO_2CO_2)_2Ca + 2H_2O$. Lange glänzende gelbe Blätter.	$(C_6H_2JNO_2CO_2)_2Ca$. Weiße derbe Nadeln.	$(C_6H_2JNO_2CO_2)_2Ca + 3H_2O$. Gelbe Blättchen. Aeußerst krystallisationsfähig.
Magnesiumsalz	Hygroskopische Blättchen.	—	—
Kaliumsalz	—	$C_6H_2JNO_2COOK + 3H_2O$. Honiggelbe dicke hexagonale Prismen.	—
Natriumsalz	$C_6H_2JNO_2COONa + 3H_2O$. Schlecht ausgebildete Nadeln.	$C_6H_2JNO_2COONa + 4H_2O$. Große gelbe monokline Tafeln.	$C_6H_2JNO_2COONa + H_2O$. Seideglänzende gelbe, leicht lösliche Nadeln.
Ammoniumsalz	$C_6H_2JNO_2COONH_4 + H_2O$. Schlecht ausgebildete Nadeln.	—	—
Lithiumsalz	—	$C_6H_2JNO_2COOLi + H_2O$. Röthliche derbe Nadeln.	—
Zinksalz	Weiß, krystallinisch, unlöslich.	Weiß, amorph, unlöslich.	Weiß, amorph, unlöslich.
Bleisalz.	Weiß, flockig, unlöslich.		
Quecksilbersalz	Weiß, krystallinisch, unlöslich.		
Silbersalz	Weiß, amorph, unlöslich.		
Kupfersalz	Hellblau, unlöslich.	Hellblau, unlöslich.	Hellgrün, unlöslich.
Aethyläther	Schmelzpunkt 84°.	Große gelbe Tafeln, in Alkohol sehr wenig löslich. Schmelzp. 64°.	—

Die Amidirung der Nitrosäuren geht nur in eisessigsaurer Lösung glatt vor sich; die γ-Säure wurde bisher aus Mangel an Material nicht reducirt. Die α- sowohl wie die β-Amidosäure geben mit

nascirendem Wasserstoff behandelt Anthranilsäure. Die Eigenschaften der beiden Amidosäuren ergeben sich aus folgender Zusammenstellung :

	α-Metajodamidobenzoësäure.	β-Metajodamidobenzoësäure.
Säure	$C_6H_3JNH_2COOH$. Dunkelbraune, schön ausgebildete Krystalle, in Wasser leicht löslich. Schmelzpunkt 137°.	$C_6H_3JNH_2COOH$. In Wasser schwer lösliche Nadeln. Schmilzt bei 209° unter starker Zersetzung.
Chlorwasserstoffsaures Salz	$C_6H_3JNH_2COOH . HCl$; klare, bald röthlich werdende Nädelchen.	Wie die übrigen Salze unbeständig.
Baryumsalz	$(C_6H_3JNH_2CO_2)_2Ba + H_2O$. Rectanguläre Täfelchen. Sehr krystallisationsfähig.	$(C_6H_3JNH_2CO_2)_2Ba$. Glänzende Blättchen.
Strontiumsalz	Braune, schlecht ausgebildete, hygroskopische Krystalle.	$(C_6H_3JNH_2CO_2)_2Sr$. Dunkle Nädelchen.
Calciumsalz	—	$(C_6H_3JNH_2CO_2)_2Ca + 2 H_2O$. Dunkle Nadeln.
Quecksilber-, Silber-, Bleisalz	Unlösliche weiße Niederschläge.	
Kupfersalz	Glänzend zeisiggrün, unlöslich.	Grün, unlöslich.

Th. Friederici (1) fand, dafs das *Dinitroacettoluid* von Beilstein und Kuhlberg (2) bei der Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure unter Abspaltung der Acetylgruppe *Dinitroparamidobenzoësäure (Chrysanissäure)* liefert. Noch glatter verläuft merkwürdigerweise die Oxydation des entsprechenden *Dinitrotoluidins*, trotz der darin vorhandenen Amidogruppe. Die so erhaltene Chrysanissäure ist mit der bekannten identisch. Dasselbe Dinitrotroluidin :

CH_3

NO_2 NO_2

NH_2

(1) Ber. 1878, 1975. — (2) Ann. Chem. Pharm. 158, 341. Das Dinitroacettoluid schmilzt nach Friederici nicht bei 190,5°, sondern bei 195°.

entsteht auch, indem man *m-Nitro-p-trichloracettoluid* (1) nitrirt und dann mit alkoholischem Kali verseift. Das *Dinitrotrichloracettoluid* $C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)(NH . C_2Cl_3O)$ fällt aus der tief rothen Lösung der Mononitroverbindung in sehr concentrirter Salpetersäure durch Wasser als hellgelber Niederschlag und krystallisirt aus Alkohol in langen glänzenden Prismen oder auch zu Warzen vereinigten Nädelchen. Es schmilzt bei 141 bis 142° und erstarrt zu einer zähen Masse. Das *Dinitrotoluidin* scheidet sich aus der erkaltenden alkoholischen Lösung in feinen, verfilzten, goldgelben Nädelchen ab, die bei 168° schmelzen und unzersetzt sublimiren.

P. Griefs (2) hat, im Anschlufs an frühere (3) Versuche mit alkoholischen Lösungen, die bei Einwirkung des *Cyans* auf *wässerige* Lösungen von *m-* und *o-Amidobenzoësäure* untersucht. Aus m-Amidobenzoësäure wird hierbei aufser dem, auch in alkoholischer Lösung sich bildenden *m-Amidobenzoësäureper-cyanid* $\frac{CN}{CN}{>}NH_2 . C_6H_4 . COOH$ eine neue damit isomere Verbindung, die *Cyancarbimidamidobenzoësäure* $CN\text{-}CNH\text{-}NH_2 . C_6H_4 . COOH$ erhalten. Ersteres scheidet sich als hochgelber Niederschlag aus, letztere in weifsen Krusten, welche man durch Lösen in verdünnter Salzsäure, Entfärben der Lösung mit Kohle, Uebersättigen mit Ammoniak und Fällen mit Essigsäure reinigt. (Alle diese Operationen sind in der Kälte auszuführen.) Die neue Verbindung krystallisirt mit $^1/_3$ Mol. H_2O in weifsen elliptischen Blättchen, die sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen und durch kochendes zersetzt werden. Kochender Alkohol löst sie ziemlich leicht. Sie reagirt sauer, bildet mit Basen und Säuren Salze und ist in höheren Temperaturen sowie beim Kochen mit Säuren sehr unbeständig. Aus Anthranilsäure entsteht vorzugsweise *Dicyanamidobenzoyl* $\begin{array}{l} \quad NH . C_6H_4 . CO \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ CN\text{-}CN\text{———}\!\!/ \end{array}$. Dasselbe krystallisirt in kleinen etwas gelblichen Prismen, die ziemlich leicht lös-

(1) Dieser Bericht S. 679. — (2) Ber. 1878, 1985 u. 2180. — (3) JB. f. 1867, 410 u. f. 1869, 651.

lich sind in heifsem, schwer in kaltem Alkohol, Aether und selbst in heifsem Wasser. Es schmilzt unter partieller Zersetzung. Es färbt Lackmus roth und giebt mit Basen Salze; gegen Mineralsäuren ist es sehr beständig, wird aber durch Basen in der Hitze zersetzt. Am Schlusse giebt Griefs eine Uebersicht über obige, sowie die früher erhaltenen Verbindungen, bezüglich deren auf die Abhandlung verwiesen wird.

F. Fittica (1) hat die der *citronengelben Nitrobenzoësäure* vom Schmelzpunkt 142° (2) entsprechende Amidobenzoësäure durch Behandlung ihres schwefels. Salzes mit salpetriger Säure in die entsprechende Diazo- und vermittelst dieser in Oxybenzoësäure übergeführt. Die so erhaltene *schwefels. Diazobenzoësäure* besteht, aus ihrer Lösung durch Aether-Alkohol gefällt, aus schwach gelblichen, ziemlich harten nadelförmigen Krystallen, die sich in Wasser leicht, nicht in Alkohol und Aether lösen. Bei der Zersetzung derselben durch Kochen mit Wasser entsteht eine *Oxybenzoësäure* vom Schmelzpunkt 188 bis 190° (mitunter auch 194°), welche Fittica als eine neue *isomere Säure* anspricht. Sie löst sich bei 18° in 45,8 Thl. Wasser (Metaoxybenzoësäure in 108,2 Thl.) und ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Das *Barymsalz* derselben konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Es bildet eine bräunliche blätterige Masse von der Formel $[C_6H_4(OH)CO_2]_2Ba + H_2O$. Wird die schwefels. Diazosäure statt mit Wasser mit Alkohol zersetzt, so entsteht eine Verbindung, welche die von K. A. Heintz (3) beschriebene *Aethyloxybenzoësäure* $C_6H_4(OC_2H_5)COOH$ zu sein scheint. Jedoch erwies sich das Barymsalz eben so leicht in heifsem als in kaltem Wasser löslich und krystallisirte aus diesem nicht, wohl aber aus Alkohol in Warzen. Die citronengelben Nitrobenzoësäuren vom Schmelzpunkt 135 und 128° scheinen dieselbe Diazoverbindung zu liefern, wie die bei 142° schmelzende.

H. Ost (4) theilte *Löslichkeitsbestimmungen* der drei *Oxy-*

(1) Ber. 1878, 1207. — (2) JB. f. 1877, 788. — (3) JB. f. 1869, 562. — (4) J. pr. Chem. [2] 17, 228.

benzoësäuren und der *Benzoësäure* in Wasser mit; dieselben sind bereits auf Seite 59 dieses Berichtes besprochen.

A. Sadebeck (1) fand die Krystallform der *Salicylsäure* genau übereinstimmend mit der Beschreibung von Marignac (2). Die optischen Eigenschaften konnten nur unvollkommen untersucht werden und verweisen wir in dieser Beziehung auf das Original.

G. Vulpius (3) weist darauf hin, daſs die als *Lösungsmittel* der *Salicylsäure* empfohlenen Substanzen, wie Borax, essigs. Ammoniak, Rübenmelasse u. s. w. die Salicylsäure nicht als solche, sondern als Salz aufnehmen, und daſs es noch eine groſse Reihe anderer Salze giebt, welche in dem nothwendigen Wasserquantum gelöst in derselben Weise 5 bis 70 Proc. ihres Gewichtes an Salicylsäure lösen. Von wirklichen Lösungsmitteln löst Aceton circa 80 Proc., Aether circa 70 Proc., Alkohol von officineller Stärke über 60 Proc. (verdünnter bedeutend weniger), Amylalkohol circa 30 Proc., Phenol bei seiner Schmelztemperatur circa 50 Proc. Salicylsäure. Chloroform löst nur etwa 1 Proc. (vielleicht nur in Folge seines Alkoholgehaltes?), Wasser hält nur etwa $^1/_3$ Proc. (4), nach vorausgegangenem Kochen etwa $^3/_4$ Proc., jedoch nicht länger als 24 Stunden gelöst. Olivenöl hält nach dem Erwärmen dauernd $2^1/_2$ bis 3 Proc., Glycerin dauernd noch weniger gelöst.

J. Williams (5) besprach die Unterschiede der aus Gaultheriaöl und der aus käuflichem Phenol nach dem Kolbe'schen Verfahren dargestellten Salicylsäure. Auch die reinsten käuflichen Sorten der letzteren Art geben nur verworrene Krystallisationen und sind leichter löslich als die aus Gaultheriaöl gewonnene Säure. Sie enthalten nach Williams eine andere, von Ihm aber nicht weiter untersuchte Säure, welche sich durch Umkrystallisiren des Calciumsalzes entfernen läſst. Die aus dem reinen Calciumsalz abgeschiedene Säure

(1) Ann. Phys. [2] 5, 574. — (2) Rammelsberg, die neuesten Forschungen u. s. w. Leipzig 1857. — (3) Arch. Pharm. [3] 12, 137. — (4) Vgl. dagegen S. 59. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 6, 785, 796.

krystallisirt dann wie die natürlich vorkommende in einzelnen getrennten Krystallnadeln und besitzt dieselben Löslichkeitsverhältnisse.

H. Kolbe (1) theilt Erfahrungen an Sich selbst über den innerlichen regelmäfsigen Gebrauch der *Salicylsäure* mit, aus denen hervorgeht, dafs dieselbe keinen nachtheiligen Einflufs hat.

E. Hoffmann (2) bespricht die Darstellung des *salicyls. Natriums* und empfiehlt dazu die Anwendung von reinem Natriumdicarbonat im Verhältnifs von 10 Thl. des letzteren auf 16½ Thl. Salicylsäure. Das mit Wasser zu einem Brei angerührte Gemisch, welches jedenfalls deutlich sauer reagiren mufs, weil nur durch einen geringen Säureüberschufs das Salz an der Luft haltbar bleibt, wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Für die pharmaceutische Praxis empfiehlt Hoffmann an Stelle des festen Salzes die haltbarere 33⅓ procentige Lösung, welche durch Lösen des obigen Gemenges in 44 Thl. Wasser und Erwärmen zur Austreibung der Kohlensäure bereitet wird. Sie hat bei 10° das spec. Gewicht 1,155, bei 20° 1,150.

Salicyls. Zink krystallisirt nach F. Vigier (3) aus heifsem Wasser in langen seideglänzenden Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser, wovon zwei bei 100°, das dritte bei 150° entweicht. Es löst sich bei 20° in 20 Thl. Wasser und ist auch in Alkohol, Aether und Methylalkohol löslich. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Bei fortgesetztem Eindampfen scheidet sie ein unlösliches basisches Salz ab, während Salicylsäure in Lösung geht.

E. Hoffmann (4) beobachtete in einer freien Säure enthaltenden 33procentigen Lösung von *salicyls. Natrium* (vgl. den vorhergehenden Artikel) bei längerem Aufbewahren die Bildung harter, wasserheller, schön ausgebildeter Krystalle von der Formel $C_7H_5O_3Na + C_7H_6O_3$. Durch Wasser werden die-

(1) J. pr. Chem. [2] **17**, 347. — (2) Arch. Pharm. [3] **12**, 443. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 692 aus Journ. pharm. chim. [4] **17**, 41. — (4) Arch. Pharm. [3] **12**, 226.

selben sofort porcellanartig weifs und in kurzer Zeit in Pseudomorphosen von Salicylsäure, aus feinen mikroskopischen Nadeln bestehend, umgewandelt. In Alkohol löst sich das Salz ohne Zersetzung und kann daher durch Krystallisation einer alkoholischen Lösung von Salicylsäure und salicyls. Natron im Verhältnifs gleicher Moleküle (138:160) in kahnförmigen Blättchen gewonnen werden. Werden einige Tropfen einer solchen Lösung auf einem Objectträger eingetrocknet und ein Tropfen Wasser dazu gebracht, so sieht man bei schwacher Vergröfserung (70mal) die moosartigen Krystalle von Salicylsäurenatriumsalicylat sich augenblicklich in lange Nadeln von Salicylsäure verwandeln. Die entgegengesetzte Umwandlung ist zu beobachten, wenn man Salicylsäurekrystalle mit einer *concentrirten* Lösung von Natriumsalicylat befeuchtet. Analoge Verbindungen erhielt Hoffmann (1) mit dem Kalium-, Lithium- und Ammoniumsalz. *Salicylsäurekaliumsalicylat* bildet sich aus concentrirter Lösung von Kaliumsalicylat und Salicylsäure merklich langsamer als das entsprechende Natriumsalz. Es krystallisirt aus der wässerigen Lösung in kleinen Nadeln, aus gesättigter alkoholischer Lösung in grofsen harten rhombischen Krystallen, so dafs es sich in dieser Beziehung dem Natriumsalz entgegengesetzt verhält. *Salicylsäurelithiumsalicylat* bildet sich noch leichter als die Natriumverbindung durch Einwirkung wässeriger Lithiumsalicylatlösung auf Salicylsäure und wird hierbei sowie aus alkoholischer Lösung in kurzen rhombischen Prismen und Octaëdern erhalten. *Salicylsäureammoniumsalicylat* krystallisirt aus wässeriger wie aus alkoholischer Lösung in nadel- oder moosartigen Krystallen. Das Magnesium scheint ebenfalls ein derartiges Salz zu bilden.

E. Jahns (2) hat, veranlafst durch den mehrseitig (3) gemachten Vorschlag, Boraxlösungen als Lösungsmittel für Salicylsäure zu verwenden, das Verhalten des *Borax zur Salicylsäure* eingehend studirt. Er stellte zunächst fest, dafs 1 Mol.

(1) Arch. Pharm. [3] 12, 288. — (2) Arch. Pharm. [3] 12, 212. — (3) Rose, JB. f. 1875, 571; Thresh, JB. f. 1876, 589.

Borax nicht mehr als 4 Mol. Salicylsäure in Lösung zu halten vermag. Eine solche Lösung setzt Krusten von weifsen, undurchsichtigen, warzig oder sphärisch gruppirten Krystallen ab, während die Mutterlauge neben denselben freie Borsäure ausscheidet. Die Krystalle entsprechen der Formel $C_{14}H_{10}O_5NaBoO_2$ und können als *bordisalicyls. Natrium* $\left.\begin{matrix} C_6H_4, COONa, O \\ C_6H_4, COOH, O \end{matrix}\right\} Bo.OH$ bezeichnet werden (1), wonach ihre Bildung folgendermafsen verläuft:

$$4\,C_6H_4, COOH, OH + Na_2Bo_4O_7 + H_2O = 2\left.\begin{matrix} C_6H_4, COONa, O \\ C_6H_4, COOH, O \end{matrix}\right\} BoOH + 2\,H_3BoO_3.$$

Das Salz kann direct erhalten werden aus Lösungen, welche 1 Mol. salicyls. Natron, 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Borsäure, oder auch 1 Mol. Borax, 1 Mol. Natriumcarbonat und 8 Mol. Salicylsäure enthalten und in analoger Weise sind die weiter unten beschriebenen Salze dargestellt. Das in Rede stehende Natriumsalz ist wasserfrei, leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether und an diesen keine Salicylsäure abgebend. Die heifse wässerige Lösung schmeckt stark bitter, reagirt sauer und bräunt Curcumapapier; durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt, durch Essigsäure nicht verändert, durch Salzsäure unter Abscheidung von Salicylsäure zersetzt. Kaltes Wasser wirkt allmählich zersetzend. *Bordisalicyls. Kalium* $\left.\begin{matrix} C_6H_4, COOK, O \\ C_6H_4, COOH, O \end{matrix}\right\} BoOH$ bildet härtere und dichtere Krystallkrusten, als das Natronsalz, die Mutterlauge zeigt weniger Neigung zur Zersetzung, als die des Natronsalzes, welche leicht, besonders beim Bewegen, Salicylsäure abscheidet. Es ist wasserfrei. *Bordisalicyls. Ammonium* $\left.\begin{matrix} C_6H_4, COONH_4, O \\ C_6H_4, COOH, O \end{matrix}\right\} BoOH$, weifse zerreibliche Krusten, die aus rundlichen Aggregaten bestehen. *Bordisalicyls. Magnesium* $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4, COO, O \\ C_6H_4, COOH, O \end{matrix}\right\} BoOH\right)_2 Mg + 10\,H_2O$. Weiche durchsichtige,

(1) Andere mögliche Formeln sind $\begin{matrix} C_6H_4, COONa, O(BoO) \\ C_6H_4, COOH, OH \end{matrix}$ und $\begin{matrix} C_6H_4, COONa, OH \\ C_6H_4, COOH, O(BoO) \end{matrix}$.

länglich sechsseitige Tafeln, welche an der Luft kaum verwittern und durch kaltes Wasser trübe und oberflächlich zersetzt werden. *Bordisalicyls. Calcium* $\left(\begin{matrix}C_6H_4, COO, O \\ C_6H_4, COOH, O\end{matrix}\right\}BoOH\Big)_2Ca + 10 H_2O$. Durchsichtige, tafelförmige Krystalle, in heifsem Wasser vor der Auflösung schmelzend, auch in kaltem Alkohol leicht löslich. Die heifse Lösung von bordisalicyls. Natron giebt mit Barytsalzen nach einigen Augenblicken einen aus kugeligen Aggregaten bestehenden Niederschlag des entsprechenden *Baryumsalzes*, das selbst in siedendem Wasser schwer löslich ist. Ebenso giebt sie Fällungen mit Blei- und Silbersalzen, nicht mit Zinksalzen, Quecksilberchlorid und Kupfersulfat. — Die Frage, ob eine mit Hülfe von Borax hergestellte Salicylsäurelösung die Säure im freien Zustande enthält, mufs nach Vorstehendem verneint werden. Jahns macht schliefslich auf die Analogie in der Zusammensetzung der bordisalicyls. Salze mit der des Borsäureweinsteins und Boraxweinsteins (1) aufmerksam.

E. J. Smith (2) beschreibt weitere (3) Derivate der beim Einleiten von Chlor in eine essigsaure Lösung von Salicylsäure entstehenden *Dichlorsalicylsäure* (4). Der *Methyläther* $C_6H_2Cl_2(OH)COOCH_3$ krystallisirt aus Alkohol, in dem er ziemlich schwer löslich ist, in stark lichtbrechenden, bei 142° schmelzenden Nadeln und wird durch Kochen mit Wasser zersetzt. Der *Isobutyläther* $C_6H_2Cl_2(OH)COOCH_2 . CH(CH_3)_2$ bildet kleine weifse Nadeln, die bei 188° schmelzen. *Dichlorsalicylamid* $C_6H_2Cl_2(OH)COONH_2$. Weifse, zu Büscheln vereinigte, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 209°. Die neben der zweifach gechlorten Säure entstehende *Monochlorsalicylsäure* ist die von Hübner und Brenken (5) beschriebene. Smith und J. Macchall stellten folgende neue Abkömmlinge dieser Säure dar. *Kaliumsalz* $C_6H_3Cl(OH)COOK$. Lange farblose, leicht lösliche Nadeln. *Natriumsalz* $C_6H_3Cl(OH)COONa$.

(1) JB. f. 1869, 541. — (2) Ber. 1878, 1225. — (3) JB. f. 1877, 748. — (4) Nach der vorliegenden Mittheilung giebt dieselbe mit rauchender Salpetersäure *kein* Nitroderivat. — (5) JB. f. 1873, 621.

Kurze gelbe, leicht lösliche Nadeln. *Lithiumsalz* $C_6H_3Cl(OH)COOLi + 2H_2O$. Grofse farblose, leicht lösliche Blättchen, welche zu Büscheln vereinigt sind. Der *Methyläther* $C_6H_3Cl(OH)COOCH_3$ krystallisirt in langen farblosen, bei 48° schmelzenden Nadeln. Der *Aethyläther* $C_6H_3Cl(OH)COOC_2H_5$ bildet kleine farblose Nadeln vom Schmelzp. 110°, *Acetäther* $C_6H_3Cl(OC_2H_3O)COOH$ (1) dunkle, bei 149° schmelzende, in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln. *Amid* $C_6H_3Cl(OH)CONH_2$; Nadeln vom Schmelzp. 222 bis 223°. Das *Monochlornitrosalicylamid* $C_6H_2Cl(NO_2)(OH)CONH_2$ stellt gelbe, bei 192° schmelzende Nadeln dar, die sich in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem Wasser leicht lösen. *Kaliummonochlornitrosalicylamid* $C_6H_2Cl(NO_2)(OK)CONH_2$; lange röthlichgelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. *Baryummonochlornitrosalicylamid* $[C_6H_2Cl(NO_2)OCONH_2]_2Ba$; kurze dicke blutrothe, in viel heifsem Wasser lösliche Nadeln.

L. Barth (2) unterwarf, zur weiteren Feststellung der Constitution der *Dioxybenzoësäure* aus Disulfobenzoësäure, sowohl den *Resorcindiäthyläther* (3), als das mit demselben in den äufseren Eigenschaften übereinstimmende Product der Destillation von Diäthyldioxybenzoësäure mit Kalk der Einwirkung von rauchender Salzsäure bei 160 bis 200°. In beiden Fällen wurden die früher (4) beschriebenen Harze $C_{12}H_{10}O_3$ und $C_{24}H_{18}O_5$ und zwar weitaus überwiegend das erstere erhalten. Die Hydroxylgruppen der Dioxybenzoësäure haben demnach zu einander dieselbe Stellung wie im Resorcin, was auch aus der Bildung des Isophtalsäurenitrils aus Disulfobenzoësäure und Cyankalium folgt (5).

J. Remsen (6) bemerkt zur Berichtigung, dafs Er die von Ihm (7) beim Schmelzen von Sulfooxybenzoësäure mit Kalihydrat neben Protocatechusäure beobachtete zweite Säure *nie-*

(1) Im Original, wohl durch ein Versehen, $C_6H_3Cl(OH)COO\text{-}COCH_3$ geschrieben. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **77**, 769; Ber. 1878, 1569. — (3) Der *Siedepunkt* desselben liegt nicht bei 251°, sondern bei 235 bis 236° (corr.). — (4) JB. f. 1877, 562. — (5) Barth schliefst hieraus auf die Metastellung eines Hydroxyls zum Carboxyl (? *S.*). — (6) Ber. 1878, 288. — (7) JB. f. 1871, 687.

mals als eine *Dioxybenzoësäure* angesprochen habe. Bei einer neuerdings von A. D. Lawrie ausgeführten Wiederholung des Versuchs in gröſserem Maſsstabe wurde dieselbe in zur näheren Untersuchung unzureichender Menge erhalten.

F. Tiemann (1) gab eine übersichtliche Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Säuren der *Protocatechureihe*, welche wir auf der folgenden Seite unter Fortlassung der Acetylderivate wiedergeben. Die zweite Tabelle (S. 766) enthält von den zu jeder dieser Säuren gehörigen Alkoholen, Aldehyden und Kohlenwasserstoffen die am genauesten untersuchten.

(1) Ber. 1878, 659.

Protocatechusäurereihe im engeren Sinne.	Alphahomoprotocatechusäure-reihe.	Hydrokaffeesäurereihe.	Kaffeesäurereihe.
Protocatechusäure $C_6H_3(OH)_m(OH)_p COOH$. Schmelzpunkt 199°.	Alphahomoprotocatechusäure $C_6H_3(OH)_m(OH)_p CH_2\text{-}COOH$. Schmelzpunkt 127°.	Hydrokaffeesäure $C_6H_3(OH)_m(OH)_p CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$. Schmelzpunkt ?	Kaffeesäure $C_6H_3(OH)_m(OH)_p CH{=}CH\text{-}COOH$. Zersetzt sich ohne bei bestimmter Temperatur zu schmelzen.
Vanillinsäure $C_6H_3(OCH_3)_m(OH)_p COOH$. Schmelzpunkt 207°.	Alphahomovanillinsäure $C_6H_3(OCH_3)_m(OH)_p CH_2\text{-}COOH$. Schmelzpunkt 142 bis 143°.	Hydroferulasäure $C_6H_3(OCH_3)_m(OH)_p CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$. Schmelzpunkt 89 bis 90°.	Ferulasäure $C_6H_3(OCH_3)_m(OH)_p CH{=}CH\text{-}COOH$. Schmelzpunkt 168 bis 169°.
Isovanillinsäure $C_6H_3(OH)_m(OCH_3)_p COOH$. Schmelzpunkt 250°.	Alphahomoïsovanillinsäure unbekannt.	Hydroïsoferulasäure $C_6H_3(OH)_m(OCH_3)_p CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$. Schmelzpunkt 146°.	Isoferulasäure $C_6H_3(OH_m)(OCH_3)_p CH{=}CH\text{-}COOH$. Schmelzpunkt 211 bis 212°.
Veratrinsäure $C_6H_3(OCH_3)_m(OCH_3)_p COOH$. Schmelzpunkt 174 bis 175°.	Alphahomoveratrinsäure $C_6H_3(OCH_3)_2CH_2\text{-}COOH$. Schmelzpunkt 98 bis 99°.	Hydrodimethylkaffeesäure $C_6H_3(OCH_3)_2CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$. Schmelzpunkt 96 bis 97°.	Dimethylkaffeesäure $C_6H_3(OCH_3)_2CH{=}CH\text{-}COOH$. Schmelzpunkt 180 bis 181°.
Piperonylsäure $C_6H_3\left(\begin{smallmatrix}O_m\\O_p\end{smallmatrix}>CH_2\right)COOH$. Schmelzpunkt 228° (Fittig).	—	—	—

Protocatechylreihe :			
Homobrenzcatechin $C_6H_3(OH)_2CH_3$.	Protocatechylalkohol unbekannt.	Protocatechualdehyd $C_6H_3(OH)_2COH$. Schmelzp. 150°.	Protocatechusäure $C_6H_3(OH)_2COOH$. Schmelzp. 199°.
Vanillylreihe :			
Kreosol $C_6H_3(OCH_3)_m(OH)_pCH_3$. Siedep. 220°.	Vanillylalkohol $C_6H_3(OCH_3)_m(OH)_pCH_2.OH$. Schmelzp. 103 bis 105°.	Vanillin $C_6H_3(OCH_3)_m(OH)_pCOH$. Schmelzp. 81°.	Vanillinsäure $C_6H_3(OCH_3)_m(OH)_pCOOH$. Schmelzp. 207°.
Veratrylreihe :			
Methylkreosol $C_6H_3(OCH_3)_2CH_3$. Siedep. 214 bis 218°.	Veratrylalkohol unbekannt.	Veratrylaldehyd (Methylvanillin (1)) $C_6H_3(OCH_3)_2COH$. Schmelzp. 42 bis 43°.	Veratrinsäure $C_6H_3(OCH_3)_2COOH$. Schmelzp. 174 bis 175°.
Coniferylreihe :			
Eugenol $C_6H_3(OCH_3)_m(OH)_pC_3H_5$. Siedep. 248°.	Coniferylalkohol $C_6H_3(OCH_3)_m(OH)_pC_3H_4.OH$. Schmelzp. 74 bis 75°.	Ferulaaldehyd unbekannt.	Ferulasäure $C_6H_3(OCH_3)_m(OH)_pC_2H_2.COOH$. Schmelzp. 168 bis 169°.
Piperonylreihe :			
Methylenhomobrenzcatechin unbekannt.	Piperonylalkohol $C_6H_3\left(\begin{smallmatrix}O_m\\O_p\end{smallmatrix}>CH_2\right)CH_2OH$. Schmelzp. 51°.	Piperonal $C_6H_3\left(\begin{smallmatrix}O_m\\O_p\end{smallmatrix}>CH_2\right)COH$. Schmelzp. 37°.	Piperonylsäure $C_6H_3\left(\begin{smallmatrix}O_m\\O_p\end{smallmatrix}>CH_2\right)COOH$. Schmelzp. 228°.

(1) Tiemann findet den Schmelzpunkt desselben neuerdings wie oben angegeben, also in naher Uebereinstimmung mit Beckett und Wright (41° : JB. f. 1876, 808).

Derselbe hält gegenüber Erlenmeyer(1) an der Formel $C_6H_7O_2$-CH=CH-CH_3 für das *Eugenol* fest und zeigt durch Betrachtungen, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen, wie aus derselben, unter Annahme der Mitwirkung von Wasser, die bei der Oxydation von Aceteugenol, Methyleugenol u. s. w. entstehenden Derivate abgeleitet werden können. Hinsichtlich des *Coniferylalkohols* bestätigt Er die Bildung von Acetaldehyd und Essigsäure bei der Oxydation desselben und leitet deren Bildung von dem Zerfall der Kohlenstoffseitenkette CH=CH-CH_2OH unter Mitwirkung von Wasser her, nicht von dem des Benzolkerns, da bei der Oxydation des Phenols nach Seinen Erfahrungen nur Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure auftreten, nicht aber Essigsäure. Auf denselben Ursprung führt Er die Bildung von Jodäthyl neben Jodmethyl bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Coniferylalkohol zurück und findet eine Bestätigung dieser Ansicht in dem Verhalten des *Zimmtalkohols* gegen Jodwasserstoff. Tiemann beobachtete hierbei nämlich, außer *Toluol* und *Phenylpropylen* C_6H_5-CH=CH-CH_3, im Gegensatz zu Erlenmeyer die Bildung eines schweren, in Wasser untersinkenden Alkyljodürs (Aethyljodid?), welches nach Seiner Ansicht aus dem Phenylpropylen nach der Gleichung :

$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3 + 3\,HJ = C_6H_5\text{-}CH_3 + CH_3\text{-}CH_2J + J_2$$

entsteht. Das bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Coniferylalkohol entstehende Oel, welches Tiemann und Haarmann früher für ein Gemisch von Protocatechusäure und Brenzcatechin gehalten haben, ist wahrscheinlich dasselbe *Homobrenzcatechin* (Dioxyphenylpropylen) $C_6H_3(OH)_2$-CH=CH-CH_3, welches Hlasiwetz (2) auf gleichem Wege aus der Kaffeesäure erhielt.

K. U. Matsmoto (3) gab eine Zusammenstellung der *Abkömmlinge der methylirten Protocatechusäuren*, nämlich der *Veratrinsäure* (Dimethylprotocatechusäure), der *Vanillinsäure*

(1) JB. f. 1877, 580. — (2) In der JB. f. 1867, 478 angeführten Abhandlung. — (3) Ber. 1878, 122.

und *Isovanillinsäure* (der isomeren Monomethylprotocatechusäure) (1). Hier soll nur über die neu beschriebenen Derivate berichtet werden. *Isovanillinsäure* wird am besten durch 4 bis 5stündiges Erhitzen von Veratrinsäure (2 g) mit verdünnter Salzsäure (75 ccm einer Mischung von 1 Thl. Salzsäure vom spec. Gewicht 1,20 und 2 Thl. Wasser) auf 160 bis 170° dargestellt und durch Ueberführung in die Acetylverbindung gereinigt. Die Isovanillinsäure $C_6H_3(OH)_m(OCH_3)_pCOOH$ krystallisirt in glänzenden durchsichtigen, bei 250° schmelzenden Prismen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser. Es löst sich

	bei 14°	bei 100°
1 Thl. Veratrinsäure in	2100 bis 2150	160 bis 165 Thl. Wasser.
1 Thl. Vanillinsäure "	850 bis 860	39 bis 40 " "
1 Thl. Isovanillinsäure "	1650 bis 1700	150 bis 160 " "

Die wässerige Lösung der Isovanillinsäure giebt mit Eisenchlorid keine Reaction. Ihre neutralen *Alkalisalze* sind in Wasser leicht löslich, das neutrale *Baryum-*, *Calcium-* und *Magnesiumsalz* krystallisirt in weifsen, in Wasser unschwer löslichen Nadeln. Aus der Lösung des neutralen Ammoniaksalzes fällt Bleiacetat einen weifsen krystallinischen, auch in siedendem Wasser fast unlöslichen Niederschlag, Silbernitrat einen weifsen Niederschlag, der sich beim Erhitzen und längerem Liegen am Licht schwärzt. — *Veratrinsäuremethyläther* $C_6H_3(OCH_3)_2COOCH_3$ wird anfangs als ein Oel erhalten, welches bei der weiteren Reinigung erstarrt. Er bildet dann weifse geruchlose Nadeln, schmilzt bei 59 bis 60° und siedet um 300°. Zur Darstellung desselben kann sowohl Veratrinsäure als Vanillinsäure nach bekannten Methoden dienen. *Vanillinsäuremethyläther* $C_6H_3(OCH_3)_m(OH)_pCOOCH_3$ wird ebenfalls zuerst als Oel erhalten, das nach der Destillation erstarrt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in glänzenden Nadeln, die bei 62 bis 63° schmelzen und bei 285 bis 287° sieden. *Protocatechusäuremethyläther* $C_6H_3(OH)_2COOCH_3$ wird durch

(1) Reimer und Tiemann, JB. f. 1875, 581; Beckett und Wright, JB. f. 1876, 598.

Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung von Protocatechusäure erhalten und krystallisirt aus heifsem Wasser in zarten, bei 134,5° schmelzenden Nadeln. Seine wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine Grünfärbung. *Acetisovanillinsäure* $C_6H_3(O.C_2H_3O)_m(OCH_3)_pCOOH$ wird wie die Acetovanillinsäure (1) dargestellt. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 206 bis 207° schmelzenden Schuppen, ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. — *Nitroveratrinsäuremethyläther* $C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2COOCH_3$ wird wie der Aethyläther (2) bereitet. Er bildet kleine, bei 143 bis 144° schmelzende Nadeln, die sich schwer in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol und Aether lösen. *Isonitroveratrinsäuremethyläther* entsteht durch Erhitzen von Nitrovanillinsäure mit Methyljodid und Kalihydrat; er ist in Wasser schwer, leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in harten glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 127 bis 128°. Die Verschiedenheit dieses Körpers von dem vorbeschriebenen beweist, dafs die Nitrogruppe in der Nitrovanillinsäure eine andere Stellung einnimmt als in der Nitroveratrinsäure. Durch Verseifung desselben entsteht die *Isonitroveratrinsäure* $C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2COOH$, welche in weifsen wasserfreien Nadeln vom Schmelzpunkt 200 bis 202° krystallisirt. *Nitroacetisovanillinsäure* $C_6H_2(NO_2)(O.C_2H_3O)_m(OCH_3)_pCOOH$ wird analog der Nitroacetovanillinsäure dargestellt und krystallisirt in glänzenden, bei 168 bis 169° schmelzenden Nadeln, die sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heifsem und leicht in Alkohol und Aether lösen. Durch Kochen derselben mit Alkalien wird die *Nitroïsovanillinsäure* $C_6H_2(NO_2(OH)(OCH_3)COOH$ erhalten, welche aus heifsem Wasser in kugelförmig gruppirten, bei 172 bis 173° schmelzenden Nadeln krystallisirt und in Alkohol und Aether leicht löslich ist. — *Amidoveratrinsäureäthyläther* wird aus dem Nitroäther durch Behandlung mit Zinn- und Salzsäure gewonnen. Er wird aus der salzs. Lösung durch ver-

(1) JB. f. 1875, 581. — (2) JB. f. 1876, 599.

dünnte Natronlauge oder Ammoniak krystallinisch abgeschieden und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, kleine farblose, bei 88 bis 89° schmelzende Nadeln. — *Bromveratrinsäure* $C_6H_2Br(OCH_3)_2COOH$ ist schon von Kölle (1), wiewohl in nicht völlig reinem Zustande erhalten. Matsmoto stellt dieselbe dar durch Zutropfen von Brom (etwas mehr als 1 Mol.) zu der heifsen wässerigen Lösung von Veratrinsäure (1 Mol.). Es scheidet sich ein rothes Harz aus; aus der davon abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt die Säure in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 183 bis 184°. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie *Gallussäure.* Das rothe Harz enthält *Dibromdimethylbrenzcatechin (Dibromveratrol)* $C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$, welches daraus durch Lösen in Alkohol und passenden Zusatz von Wasser zuerst emulsionsartig, dann krystallinisch abgeschieden wird. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in glänzenden harten Prismen, welche bei 83 bis 84° schmelzen. — *Bromacetvanillinsäure*

$$C_6H_2Br(OCH_3)(O . C_2H_3O)COOH$$

entsteht beim Bromiren der Acetvanillinsäure neben Bromvanillinsäure, welche man durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in jene, die sich viel leichter reinigen läfst, zurückverwandelt. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol in wasserfreien Prismen vom Schmelzpunkt 165 bis 167°. Durch Behandlung mit Kalilauge wird sie in *Bromvanillinsäure* $C_6H_2Br(OCH_3)(OH)COOH$ übergeführt, welche in Wasser leichter löslich ist als das Acetylderivat, sehr leicht in Alkohol und Aether. Aus heifsem Wasser krystallisirt sie mit 1 Mol. H_2O, welches bei 100 bis 110° entweicht. Die trockene Verbindung schmilzt bei 192 bis 193°. Erhitzt man sie mit Jodmethyl und Kalihydrat, so entsteht der *Methyläther* der oben beschriebenen Bromveratrinsäure. Das Brom ersetzt also, im Gegensatz

(1) JB. f. 1871, 621.

zur Nitrogruppe, in der Acetvanillinsäure dasselbe Wasserstoffatom wie in der Veratrinsäure.

M. Gruber (1) erhielt beim Einleiten von salpetriger Säure in eine durch Eis gekühlte ätherische Lösung von Protocatechusäure neben drei Nitrokörpern eine nicht mehr aromatische Säure von der (noch nicht ganz sicheren) Formel $C_6H_8O_{10}$. Dieselbe geht nebst einem der Nitrokörper beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser in letzteres über; fügt man zu der rothgefärbten wässerigen Lösung kohlens. Natron, so fällt noch vor der völligen Neutralisation das *saure Natriumsalz* der Säure als schwerer, pulverig-krystallinischer, weifser, fast unlöslicher Niederschlag $C_6H_8Na_2O_{10} + 5^1/_2 H_2O$ (?) heraus. Durch Versetzen der Lösung des Natronsalzes in Salpetersäure mit Barytwasser, Auswaschen des voluminösen Niederschlages, Lösen in Salpetersäure und Fällung mit Ammoniak erhält man ein *Baryumsalz* $C_6H_2Ba_2O_{10} + 2 H_2O$ (?). Die freie Säure konnte noch nicht erhalten werden. — Erwärmt man das obige Natronsalz mit Wasser oder erhitzt man es mehrere Stunden auf 130°, so entsteht neben Kohlensäure (8,1 Proc.) und kohlens. Natron das Natronsalz einer neuen *Säure* $C_5H_6O_8$ (?), welche aus der Lösung durch Bleiacetat gefällt und durch Zersetzung des in Alkohol suspendirten Niederschlages isolirt wird. Sie krystallisirt aus der concentrirten alkoholischen Lösung in feinen, weifsen, sternförmig gruppirten Nadeln und löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die *Alkalisalze* sind leicht löslich. Das *Baryum* und das *Calciumsalz* sind voluminöse, in heifsem Wasser lösliche Niederschläge. Das *Bleisalz* fällt zuerst voluminös, wird aber bald zu einem schweren Pulver von mikroskopischen kurzen dicken Nadeln, die in Ammoniak löslich sind. Beim Erhitzen auf 100° giebt die Säure neuerdings Kohlensäure und Wasser. Ihre Entstehung aus der Säure $C_6H_8O_{10}$ könnte man durch die Gleichung darstellen:

$$4\,C_6H_8Na_2O_{10} = 2\,C_5H_8Na_2O_8 + 2\,C_5H_4Na_2O_8 + Na_2CO_3 + 3\,CO_2.$$

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **77**, 188.

Nach P. Griefs (1) liefert *Uramidosalylsäure (o-Uramidobenzoësäure)* bei der Behandlung mit Salpetersäure ebenso wie die Uramidodracylsäure (Parauramidobenzoësäure) (2) nur eine *Dinitrouramidobenzoësäure*, welche mit ihren Isomeren die gröfste Aehnlichkeit zeigt. Durch Kochen mit Wasser wird sie in ε-*Nitroamidobenzoësäure*, welche mit der von Kruse (3) untersuchten α-Amidonitrobenzoësäure identisch ist, übergeführt. Ebenso ist die aus ihr durch Kochen mit Kalilauge entstehende ε-*Oxynitrobenzoësäure* mit der gewöhnlichen oder α-Nitrosalicylsäure identisch (Schmelzpunkt 228°). Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert die ε-Nitroamidobenzoësäure α-Diamidobenzoësäure. Da diese dem Paraphenylendiamin entspricht und der Ausgangspunkt Orthoamidobenzoësäure ist, so ergaben sich die Constitutionsformeln :

COOH, OH, NO_2

α-Nitrosalicylsäure
= ε-Oxynitrobenzoësäure

COOH, NH_2, NO_2

α-Nitroamidobenzoësäure (Kruse)
= ε-Nitroamidobenzoësäure (Griefs)

und demgemäfs für die isomeren, aus der Salicylsäure erhaltenen Verbindungen (4) :

COOH, OH, NO_2

β-Nitrosalicylsäure
(Schmelzpunkt 181°)

COOH, NH_2, NO_2

β-Nitroamidobenzoësäure
(Schmelzpunkt 204°) (4).

Griefs stellte ferner aus Seiner α- und γ-Nitroamidobenzoësäure die entsprechenden Oxysäuren dar. α-*Oxynitrobenzoësäure* $C_6H_3(NO_2)_{[6]}OH_{[3]}COOH_{[1]}$ ist schon in kaltem Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung wird sie in honiggelben dicken

(1) Ber. 1878, 1729. — (2) JB. f. 1872, 780. — (3) JB. f. 1877, 749. — (4) Nach Hübner's [siehe (3)] Nomenklatur; Griefs bezeichnet als β-Verbindung eine andere (siehe unten).

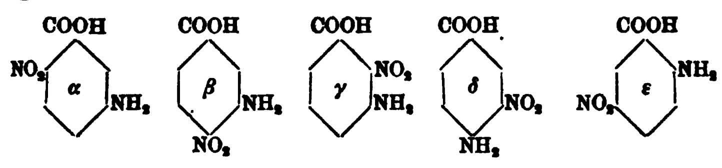
Prismen mit 1 Mol. H_2O, bei raschem Krystallisiren in Nadeln erhalten. Sie schmeckt sauer. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach rothbraun gefärbt. Die Säure wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 169°. Das Baryumsalz $C_6H_3(NO_2)\overset{COO}{\underset{O}{\cdot}}{>}Ba + 6H_2O$ bildet wohlausgebildete gelbrothe, leicht lösliche Prismen. *γ-Oxynitrobenzoësäure* :

$$C_6H_3(NO_2)_{[3]}OH_{[2]}COOH_{[1]} + H_2O$$

ist in Wasser etwas schwerer löslich. Sie wird durch langsame Krystallisation in Tafeln und Prismen, durch schnelle in länglich vierseitigen gelblichweifsen Blättchen erhalten. Die Färbung durch Eisenchlorid ist wie oben. Sie schmilzt bei 178° (wasserfrei ? *S.*) und schmeckt süfs. Das Baryumsalz

$$C_6H_3(NO_2)\overset{COO}{\underset{O}{\cdot}}{>}Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$$

bildet rothbraune, ziemlich leicht lösliche rhombische Blättchen. Folgende Uebersicht



enthält sämmtliche von Griefs aus den Uramidobenzoësäuren dargestellte Nitroamidosäuren. Aus allen wurden die entsprechend benannten Oxysäuren und durch Austausch von NH_2 gegen Wasserstoff die von der Theorie geforderten Nitrobenzoësäuren erhalten.

C. Wachendorff (1) studirte das Verhalten der *Urethanbenzoësäure* [Oxäthylcarboxamidobenzoësäure von Griefs (2)] $CO\begin{cases}NH \cdot C_6H_4CO_2H \\ OC_2H_5\end{cases}$ in der Hitze und gegen Ammoniak. Erhitzt man die Säure wenige Grade über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie Alkohol und Kohlensäure ab; die rückständige Schmelze

(1) Ber. 1878, 701. — (2) JB. f. 1876, 748.

besteht aus *Carboxamidobenzoësäure* $CO(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$ (1) und *Urethanbenzoësäureäthyläther* $CO\begin{cases}NH.C_6H_4CO_2C_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$:

$$3CO\begin{cases}NHC_6H_4CO_2H\\OC_2H_5\end{cases}=CO\begin{cases}NH.C_6H_4.CO_2H\\NH.C_6H_4.CO_2H\end{cases}+CO\begin{cases}NH.C_6H_4.CO_2C_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}+C_2H_6O+CO_2.$$

Von den Verbindungen der Carboxamidobenzoësäure ist nur der *Aethyläther* krystallisirbar; er scheidet sich aus heifsem verdünntem Alkohol in kleinen, wollig verflochtenen Nädelchen aus, die bei 160,5° schmelzen. Der Urethanbenzoësäureäther, welcher auch aus der Säure durch Alkohol und Chlorwasserstoffgas erhalten wird, krystallisirt aus heifsem Alkohol in mikroskopischen, oft zu Zwillingen verwachsenen Täfelchen. Er ist in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform leicht löslich, ziemlich leicht in heifsem Wasser, aus dem er sich in dünnen, farbigen Blättchen ausscheidet. Er zersetzt sich bei der Destillation nur zum kleinsten Theile unter Entweichen von Kohlensäure und Alkohol. — Mit alkoholischem Ammoniak zerfällt die Urethanbenzoësäure bei 180° in Amidobenzoësäure und Harnstoff:

$$CO\begin{cases}NH.C_6H_4CO_2H\\OC_2H_5\end{cases}+2NH_3=CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}+C_6H_4NH_2CO_2H+C_2H_6O,$$

ebenso deren Aethyläther unter Bildung von Amidobenzoësäureäther. Mit wässerigem Ammoniak (0,910) liefert die Urethanbenzoësäure Amidobenzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak, während ihr Aethyläther (unterhalb 100°) theils verseift, theils in das Amid $CO\begin{cases}NH.C_6H_4.CONH_2\\OC_2H_5\end{cases}$ verwandelt wird. Dieses, das *Urethanbenzamid*, besitzt schwach basische Eigenschaften. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol, selbst heifsem, aus welchem es in glatten, bei 157 bis 158° schmelzenden Nädelchen krystallisirt. In Wasser ist es wenig löslich. Analog dem Ammoniak wirkt Anilin auf Urethanbenzoësäureäther, nämlich unter Bildung von Amidobenzoësäureäther und *Diphenylharnstoff*.

(1) Säure $C_{15}H_{12}N_2O_5$ von Griefs (JB. f. 1868, 710), Harnstoffbenzoësäure von Rathke und Schäfer (JB. f. 1873, 772).

Die Untersuchung von R. Fittig und W. F. Hillebrand (1) über *Chinasäure* ist schon im vorigen Bericht S. 758 besprochen.

G. Campani (2) hat den *Hippursäureamyläther* dargestellt durch Einwirkung von Amyljodid auf hippurs. Silber. Er bildet sehr kleine prismatische Nadeln von kaum gelblicher Farbe und sehr schwachem Fruchtgeruch, welche bei 27 bis 28° schmelzen und bei 21° wieder zu erstarren beginnen. Die Hippursäure löst sich in 50 Thl. Amylalkohol bei 9°, in 3 Thl. siedendem Amylalkohol und schmilzt bei 188,5°. Durch Einwirkung von Salzsäure auf eine amylalkoholische Lösung wurden nur geringe Mengen sehr unreinen Aethers erhalten.

H. Schwarz (3) hat das von Ihm (4) durch Oxydation der Hippursäure aufgefundene sogenannte *Hipparaffin* genauer untersucht. Zur Darstellung desselben wird 1 Thl. trockene, fein geriebene Hippursäure mit 2 Thl. Bleisuperoxyd innig gemischt und das Gemenge mit 4 Vol. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,35, die kurz vorher mit 4 Vol. Wasser vermischt und demnach noch warm ist, übergossen. Die Masse verdickt sich unter Entweichen von Kohlensäure und Ameisensäure und wird bei fortgesetztem Rühren fast vollkommen weifs. Man verdünnt und wäscht mit Wasser und entfernt so Bleinitrat, etwas Benzamid, Hippursäure und Benzoësäure, dann mit kohlens. Natron die noch beigemischte Hippursäure. Das zurückbleibende Hipparaffin wird dann in heifsem Alkohol gelöst und daraus unter Zusatz von heifsem Wasser bis zur Trübung krystallisirt. Die Formel der Verbindung findet Schwarz gegen J. Maier (5) bestätigt, verdoppelt sie jedoch zu $C_{16}H_{16}N_2O_2$. Sie wird durch Erhitzen mit Wasser auf 170 bis 180° in Benzamid und Aldehyd (oder ein Polymeres desselben) zerlegt; noch leichter gelingt diese Zersetzung durch verdünnte Salzsäure oder Natronlauge, welche dann aber auch das Benzamid entsprechend zersetzen. Andererseits kann das Hipparaffin durch Einwirkung von Phos-

(1) Ann. Chem. **193**, 194. — (2) Gazz. chim. ital. **8**, 57; Ber. 1247 (Corresp.). — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **77**, 762. — (4) JB. f. 1850, 411. — (5) JB. f. 1864, 348.

phorsäureanhydrid auf ein Gemisch von Benzamid und Aldehyd dargestellt werden. Seine Constitution ist demnach $C_2H_4<{C_7H_6NO \atop C_7H_6NO}$, d. h. Aldehyd, dessen Sauerstoff durch zwei Benzamidreste ersetzt ist.

P. Schwebel (1) erhielt durch Zusatz von Bromwasser zu einer wässerigen Lösung von Phenylglycocoll bis zur bleibenden Färbung einen weifsen Niederschlag von *Tribromphenylglycocoll* $(C_6H_2Br_3)NH-CH_2-COOH$. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, leicht löslich in heifsem Alkohol, aus welchem es jedoch nicht krystallisirt. Aus heifsem Eisessig krystallisirt es in mikroskopischen farblosen Nadeln. *Nitrosophenylglycocoll* $C_6H_5.N(NO).CH_2.COOH$ wurde durch Eintragen von Kaliumnitrit in eine Lösung von Phenylglycocoll in Schwefelsäure und Stehenlassen der trüben Flüssigkeit in gelben bis braunen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 105° erhalten. Es ist in Alkohol und Aether sehr leicht, leicht in warmem Wasser, weniger in kaltem löslich. Mit Phenol und Schwefelsäure zeigt es die Liebermann'sche Farbenreaction. Es besitzt alle Eigenschaften einer Säure.

J. Jobst und O. Hesse (2) fanden in den *Cotorinden* in sehr geringer Menge *Piperonylsäure* (3) auf. Zur Darstellung derselben werden die Rinden nach der Behandlung mit Aether mit verdünnter Kalkmilch extrahirt und die basischen Lösungen nach dem Uebersättigen mit Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand wird aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Von *Salzen* der Piperonylsäure beschreiben Jobst und Hesse folgende neue. *Kaliumsalz* $C_8H_5O_4K + H_2O$, hübsche Prismen, bisweilen auch warzenförmige Massen. *Natriumsalz* $C_8H_5O_4Na + H_2O$, kleine, in kaltem Wasser äufserst leicht lösliche Prismen. *Ammoniumsalz*, in kaltem Wasser leicht lösliche Prismen. Das *Calciumsalz* löst sich bei 15° in 161 Thl. Wasser. *Kupfersalz* $(C_8H_5O_4)_2Cu + H_2O$, schön grüner kry-

(1) Ber. 1878, 1131. — (2) Ber. 1878, 1031. — (3) Fittig und Mielck, JB. f. 1869, 594.

stallinischer Niederschlag, welcher durch kochendes Wasser in freie Säure und das *basische Salz* $(C_8H_5O_4)_2Cu + CuH_2O_2$ zerlegt wird. Letzteres läſst sich auch direct aus dem Kaliumsalz durch Kupfersulfat in kochender verdünnter Lösung erhalten. *Bleisalz* $(C_8H_5O_4)_2Pb + H_2O$, weiſser krystallinischer Niederschlag. *Chininsalz* $C_8H_6O_4 . C_{20}H_{24}N_2O_2 + H_2O$, weiſse warzenförmige Krystallgruppen. *Conchininsalz*, amorpher harziger Niederschlag. *Aethyläther* $C_8H_5O_4 . C_2H_5$, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von fruchtätherartigem Geruch. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt Piperonylsäure eine gelbe Lösung, welche nach wenigen Minuten gelbbraun, endlich schwarz wird. Die gelbbraune Lösung scheidet beim Eingieſsen in Wasser einen starken flockigen rothen Niederschlag aus (der Farbstoff der Cotorinden?), die schwarze einen kohligen Niederschlag, der jedoch keineswegs Kohle ist. In beiden Fällen befindet sich in der Lösung *Protocatechusäure* (1). Kocht man Piperonylsäure anhaltend mit concentrirter Salpetersäure, so werden, wie schon Fittig und Mielck angeben, nur Kohlensäure und Oxalsäure erhalten; bei nur einige Minuten andauernder Einwirkung ist aber das Hauptproduct ein Gemisch von Nitropiperonylsäure und Methylenmononitrobrenzcatechin, welche man durch vorsichtigen Zusatz von Kali trennt. Beim Eintragen von Piperonylsäure in durch Schnee gekühlte rauchende Salpetersäure entsteht Methylendinitrobrenzcatechin. Die *Nitropiperonylsäure* $C_8H_5(NO_2)O_4$ krystallisirt in glänzenden gelben Blättchen, welche sich ziemlich leicht in Wasser, namentlich kochendem lösen und bei 172° schmelzen. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung. In Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe, welche bei längerem Stehen in Braunroth, beim Kochen sogleich in Blutroth übergeht. Die Salze krystallisiren zum Theil recht gut. Das *Kaliumsalz* $2 C_8H_4(NO_2)O_4K + H_2O$, *Kupfersalz* $[C_8H_4(NO_2)O_4]_2Cu + 4 H_2O$, *Bleisalz* $[C_8H_4(NO_2)O_4]_2Pb + H_2O$

(1) Jobst und Hesse sprechen sich gegen die von Fittig und Remsen (JB. f. 1870, 720) für die Bildung von Protocatechusäure aus Piperonylsäure aufgestellte Gleichung aus.

und *Silbersalz* $C_8H_4(NO_2)O_4Ag$ wurden bisher untersucht. Durch Zinn- und Salzsäure entsteht eine leicht zersetzliche *Amidosäure*, welche mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung giebt. *Methylenmononitrobrenzcatechin* $C_7H_5(NO_2)O_2$ krystallisirt aus heifsem Wasser in blafsgelben, sehr langen, sublimirbaren Nadeln vom Schmelzpunkt 148°. Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung. Es löst sich nicht in kalter Natronlauge; beim Erwärmen damit entsteht eine blutrothe Lösung, aus welcher beim Erkalten ein Theil der organischen Substanz unverändert krystallisirt. *Methylendinitrobrenzcatechin* $C_7H_4(NO_2)_2O_2$ bildet gelbe Blättchen oder Prismen, welche bei 101° schmelzen. Gegen Eisenchlorid und Alkalien verhält es sich wie die Mononitroverbindung.

O. Stöckenius (1) stellte *Phenylamidoessigsäure*

$$C_6H_5 . CH(NH_2)COOH$$

dar durch Erhitzen von 1 Thl. Phenylbromessigsäure mit 3 Thl. wässerigem Ammoniak (spec. Gewicht 0,900) auf 100 bis 110°, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen des als Nebenproduct entstehenden mandels. Ammoniaks und des Bromammoniums mit Wasser. Die Phenylamidoessigsäure ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so schwer löslich, dafs sie daraus nicht umkrystallisirt werden kann; man reinigt sie durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und vorsichtiges Ausfällen mit verdünnter Salzsäure. Sie bildet weifse perlmutterglänzende Blättchen und Schüppchen, die in höherer Temperatur ohne zu schmelzen unter theilweiser Zersetzung sublimiren. In stärkeren Säuren, sowie in den caustischen und kohlens. Alkalien, in Ammoniak und Barytwasser ist sie löslich, doch lassen sich nur die Verbindungen mit starken Säuren isoliren. *Chlorwasserstoffsalz* $C_6H_5 . CH(NH_2)CO_2H, HCl$. Glänzende orthorhombische Prismen mit Pyramiden- und Domenflächen. Wird durch wenig Wasser trübe unter Ausscheidung der Amidosäure, beim Erwärmen tritt wieder Lösung ein. In Alkohol ist das Salz löslich. Mit

(1) Ber. 1878, 2002; ausführlich in der Inauguraldissertation, Marburg 1879.

Platinchlorid giebt es ein wenig beständiges Doppelsalz. *Salpeters. Salz*, helle dünne Nadeln oder gröfsere tafelförmige Krystalle. Es ist gegen Wasser beständiger als das salzs. Salz, wird aber durch Alkohol zersetzt. *Schwefels. Salz*

$$C_6H_5.CH(NH_2)CO_2H, H_2SO_4;$$

kleine Blätter oder Tafeln, die durch Wasser zersetzt werden. *Oxals. Salz*; aus stark sauren Lösungen werden asbestartige Nadeln, aus weniger sauren breite Blätter oder Tafeln erhalten, welche jedoch einen grofsen Ueberschufs von Oxalsäure enthalten. *Phosphors. Salz* $C_6H_5.CH(NH_2)CO_2H, H_3PO_4$, gleicht im Aeufseren dem schwefelsauren. Mit Phosphorchlorid giebt die Säure Benzaldehyd. — Der Phenylamidoessigsäure analoge Säuren bilden sich bei der Einwirkung der aromatischen Amine auf Phenylbromessigsäure und zwar sind dieselben weit stärkere Säuren, welche auch mit Basen charakteristische Salze bilden. Die *Phenylanilidoessigsäure* $C_6H_5.CH(NHC_6H_5)COOH$ wurde dargestellt durch 5 bis 6 stündiges Kochen am Rückflufskühler von 10 g Phenylbromessigsäure, 100 bis 150 g Alkohol und 11 bis 12 g Anilin. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Brei, aus welchem die Säure durch Wasser abgeschieden wird. Die Reinigung geschieht durch wiederholte Ueberführung in das Barytsalz und gelingt nur schwierig. Die reine Säure bildet weifse, perlmutterglänzende Blättchen, die in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und Benzol dagegen leicht löslich sind. Man krystallisirt sie am besten um, indem man die alkoholische Lösung mit fast kochendem Wasser bis zur eben eintretenden Trübung verdünnt und erkalten läfst. Sie löst sich ferner in Säuren und Alkalien. Die Säure schmilzt unscharf und unter Zersetzung bei 164 bis 168°, läfst sich aber bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt verflüchtigen. Das *salpeters. Salz*

$$C_6H_5.CH(NHC_6H_5)COOH, HNO_3$$

wird erhalten, indem man die Säure mit absolutem Alkohol zum Brei anrührt und tropfenweise Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht bis zur Lösung zufügt, worauf es sich nach einiger Zeit in dünnen Nadeln abscheidet. Stärkere Salpetersäure wirkt

verharzend, ebenso schwache beim Erwärmen. Wasser zersetzt das Salz, aus Alkohol läfst es sich dagegen umkrystallisiren. Das *salzs. Salz* $C_6H_5.CH(NHC_6H_5)COOH$, HCl wird analog dem vorigen dargestellt, da es ebenfalls durch starke Salzsäure angegriffen wird. Warzen und Krusten, die durch Wasser zersetzt werden. Ein Sulfat und Oxalat konnte nicht erhalten werden. Das *Kaliumsalz* und *Natriumsalz* werden nur in Form einer talgartigen braunen strahlig-krystallinischen Masse erhalten. Das *Baryumsalz* $[C_6H_5.CH(NHC_6H_5)COO]_2Ba$, bei dessen Darstellung der Umstand zu beachten ist, dafs Barythydrat in der Wärme leicht zersetzend wirkt, krystallisirt über Schwefelsäure in weifsen strahlenförmigen Massen. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Seine Lösung giebt mit Zink-, Cadmium- und Quecksilbersalzen weifse flockige Niederschläge, mit Eisenchlorid einen hellbraunen, mit Eisenchlorür einen weifsen Niederschlag. Das *Silbersalz* ist ein weifser, am Lichte sich schwärzender Niederschlag. Das *Kupfersalz* fällt aus dem Baryumsalz durch Kupfernitrat als ein zeisiggrüner Niederschlag, der sich im Ueberschufs des letzteren löst. Kocht man diese Lösung, so scheidet sich ein braunes Salz aus, welches auch durch Kochen des grünen mit Wasser oder Alkohol erhalten wird. Das braune Salz ist wasserfrei, das grüne enthält 1 oder 2 Mol. Wasser. Auch von dem *Bleisalz* scheinen mehrere Varietäten zu existiren. Der *Aethyläther*, aus der alkoholischen Säurelösung durch Einleiten von Chlorwasserstoff dargestellt, bildet gelbliche Krystallnadeln, welche bei 83 bis 84° schmelzen. — *Phenyl-p-toluidoessigsäure* $C_6H_5.CH(NH.C_6H_4.CH_3)COOH$ wird mittelst Paratoluidin wie die vorstehende Säure erhalten, der sie im Verhalten gleicht. Sie löst sich nicht in Wasser, in Aether oder Benzol nur zum Theil (*? S.*), in Alkohol vollständig, aber nicht ganz leicht. Sie schmilzt unter Zersetzung bei etwa 167 bis 170°. Das *salpeters. Salz* bildet feine verfilzte Nadeln, das *salzsaure* rhombische Octaëder, das schwefelsaure konnte nicht erhalten werden. Das Kalium- und Baryumsalz konnten nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Das *Kupfersalz* existirt in mehreren wasserhaltigen grünen Varietäten und einer wasserfreien braunen.

Der *Aethyläther* bildet gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt 89 bis 90°. — *Phenyl-o-toluidoessigsäure*

$C_6H_5 . CH(NHC_6H_4 . CH_3)COOH$

wird eben so unter Anwendung von Orthotoluidin dargestellt und bildet weifse perlmutterglänzende Schüppchen oder Blättchen, die in Wasser fast nicht, in Alkohol oder Aether leicht löslich sind und zwischen 142 und 144° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Salze mit Säuren sind sehr leicht löslich und schwierig krystallinisch zu erhalten. Das *Kupfersalz* ist ein grünes Pulver und enthält 4 oder 5 Mol. Wasser, ein wasserfreies braunes Salz wurde nicht beobachtet. Der *Aethyläther* wurde als ein Oel erhalten.

J. T. Stoddard (1) bestätigte die Formel der von Hübner und Hanemann (2) durch Oxydation von Anhydrotoluyldiamidobenzol erhaltenen Säure $C_6H_4{}^{NH}_{N}C . C_6H_4COOH$, welche Er *Anhydrobenzamidotoluylsäure* nennt. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem ziemlich leicht und krystallisirt daraus in feinen Nadeln, die $1^1/_2 H_2O$ enthalten. In Alkohol ist sie leichter löslich und wird daraus in langen Nadeln mit $2 H_2O$ erhalten. Sie schmilzt erst gegen 300°. Die Säure zersetzt Carbonate erst beim Erwärmen. Von ihren Salzen zeichnen sich die folgenden durch gute Krystallisation aus. *Baryumsalz* $(C_{14}H_9N_2O_2)_2Ba + 6 H_2O$, kleine farblose zusammengewachsene Nadeln, in Wasser ziemlich schwer löslich. *Calciumsalz* $(C_{14}H_9N_2O_2)_2Ca + 5 H_2O$, feine Nädelchen. *Kaliumsalz* $C_{14}H_9N_2O_2K + 7 H_2O$, lange seideglänzende Nadeln, die sich äufserst leicht lösen und übersättigte Lösungen bilden. *Silbersalz* $C_{14}H_9N_2O_2Ag$, ein weifser, gallertartiger Niederschlag. *Aethyläther* $C_{14}H_9N_2O_2 . C_2H_5$, farblose, bei 242 bis 243° schmelzende Nadeln. Das *Silbersalz* liefert beim Erhitzen ein krystallinisches Sublimat von basischen Eigenschaften, das *Anhydrotolylketamin* $\left(C_6H_4{}^{NH}_{N}C . C_6H_4\right)_2CO$. Die Base krystallisirt aus

(1) Ber. 1878, 293. — (2) JB. f. 1877, 485.

Alkohol, in dem sie sehr löslich ist, in kurzen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 277°. Ihr *salze. Salz* $C_{27}H_{18}N_4O, 2 HCl + 2 H_2O$ bildet lange Nadeln, in Wasser sehr leicht, in Salzsäure wenig löslich. Das *Platindoppelsalz* $C_{27}H_{18}N_4O$, $2 HCl + PtCl_4$ (1) ist ein hellgelber Niederschlag.

L. Claisen und F. H. Morley (2) haben eine neue Bildungsweise der *Phenylglyoxylsäure* (3) aufgefunden. Während Henry (4) bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Aethyloxalylchlorid statt der erwarteten Propionylameisensäure Diäthoxalsäure erhielt, entsteht beim Erhitzen des Acthyloxalylchlorids mit dem weniger energisch wirkenden Quecksilberdiphenyl auf 150 bis 160° der Aether der Phenylglyoxylsäure :

$$C_6H_5 . Hg . C_6H_5 + Cl . CO . COOC_2H_5 = C_6H_5 . CO . COOC_2H_5 + C_6H_5HgCl.$$

Die Reaction ist analog der von Michler (5) bewirkten Darstellung von Dimethylamidophenylglyoxylsäure aus dem genannten Säurechlorid und Dimethylanilin.

Ueber *isomere Oxytoluylsäuren* liegt eine Reihe von Arbeiten vor. O. Jacobsen (6) hat aus den von Ihm beschriebenen Xylenolen durch anhaltendes Schmelzen mit Kalihydrat je eine Oxytoluylsäure und Oxyphtalsäure erhalten, welche durch Destillation mit Wasser von einander getrennt wurden und zwar :

aus Metaxylenol [Benzolring: CH_3, CH_3, OH] die Säuren [Benzolring: CH_3, COOH, OH] und [Benzolring: COOH, COOH, OH]

= *α-Kresotinsäure*, Schmelzpunkt 151° [Engelhardt und Latschinoff (7)]

= *Orthophenoldicarbonsäure*, Ost (8), *α-Oxyisophtalsäure*, Tiemann (9);

(1) Laut Druckfehlerverzeichnifs. — (2) Ber. 1878, 1596. — (3) JB. f. 1877, 761. — (4) JB. f. 1872, 497. — (5) Ber. 1877, 404. — (6) Ber. 1878, 374, 570. — (7) JB. f. 1869, 574. — (8) JB. f. 1876, 591. — (9) JB. f. 1877, 778.

aus Paraxylenol [Strukturformel: Benzolring mit CH_3 oben, OH, CH_3 unten] die Säuren [Strukturformel: CH_3 oben, OH, COOH unten] $= \gamma$-*Kresotinsäure* (1), *Metahomosalicylsäure*, Schotten (2) und [Strukturformel: COOH oben, OH, COOH unten] $=$ *Oxyterephtalsäure*, Burckhardt (3).

Die aus Orthoxylenol auf gleiche Art erhaltene Säure hat Jacobsen (4) später als Oxyparaxylylsäure erkannt. Aus der Beschreibung der einzelnen Säuren entnehmen wir zur Ergänzung früherer Angaben das Nachstehende. Die α-*Kresotinsäure* schmilzt bei 149° (corrigirt 151°). Sie ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in kaltem Wasser nur wenig, in heifsem viel reichlicher. Aus heifsem Petroleumäther scheidet sie sich beim Erkalten fast vollständig in langen feinen Nadeln aus. Das *Baryumsalz* $(C_8H_7O_3)_2Ba + 2H_2O$ krystallisirt in silberglänzenden, zu dichten baumförmigen Gruppen verwachsenen Blättchen; es ist in Wasser leicht löslich. Das normale *Kupfersalz* zersetzt sich sehr leicht. Aus der anfangs grasgrünen, in mäfsiger Wärme eingeengten Lösung krystallisirt zunächst freie Säure, dann ein basisches Salz in kleinen Gruppen dunkelgrüner Nadeln. Dieselben lösen sich nur sehr schwer in Wasser und gehen beim Kochen damit in ein noch basischeres grüngelbes Salz über. — Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180 bis 185° zerfällt die Säure in Kohlensäure und Parakresol. Dagegen liefert das Calciumsalz beim Destilliren mit überschüssigem Kalk Orthokresol. — Die α-*Oxyisophtalsäure* beginnt bei 220° zu sublimiren, das Sublimat bildet deutliche, stark glänzende Krystallblättchen. Sie schmilzt bei 283 bis 285° (corr.) und zersetzt sich bei 295° unter Bräunung. Die kalte wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv kirschroth (nicht violett) gefärbt, auch bei Siedehitze oder bei Gegenwart von Salzsäure. In concentrirten Lösungen ihrer Salze verursacht Eisenchlorid eine rothbraune

(1) Oppenheim und Pfaff, JB. f. 1875, 585. — (2) Vgl. diesen JB. S. 572. — (3) JB. f. 1877, 768. — (4) Ber. 1879, 437.

Fällung, die sich in vielem Wasser mit kirschrother Farbe löst. Das *Kobaltsalz* scheidet sich aus gemischten heifsen Lösungen von Kobaltsulfat und oxyisophtals. Natron beim Erkalten in hell rosenrothen, langen, flachen Nadeln aus, welche sich beim Entwässern blau färben. Das auf analoge Art dargestellte *Kupfersalz* bildet undeutlich krystallinische rundliche Gruppen. Der *Dimethyläther*, durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure dargestellt (1), krystallisirt aus etwas verdünntem Methylalkohol in grofsen flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 96°. Das *Amid* $C_6H_3(OH)(CONH_2)_2$ entsteht aus den Aethern durch alkoholisches Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es krystallisirt aus heifsem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in mikroskopischen rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 250°. In kaltem Alkohol und in Wasser ist es fast unlöslich. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° zerfällt die Säure in Kohlensäure und Phenol; daneben bildet sich ein dem Aurin ähnlicher Farbstoff. — Die *γ-Kresotinsäure* (Schmelzpunkt 174°, corrigirt 177°) verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen viel schwieriger als die α-Säure. Ihr *Baryumsalz* ist schwerer löslich als das der α-Säure; aus der erkaltenden Lösung scheidet es sich in harten Krusten aus, welche aus kleinen, derben, lang zugespitzten Prismen bestehen. Es ist wasserfrei. Das *Silbersalz* ist ein weifser Niederschlag, welcher sich in viel heifsem Wasser löst und in rhombischen Blättchen wieder ausscheidet. Auch der weifse Niederschlag des Bleisalzes ist in heifsem Wasser ziemlich reichlich löslich. Beim Erhitzen mit Salzsäure spaltet sich die γ-Kresotinsäure in Kohlensäure und Metakresol. — Dieselben Säuren, γ-Kresotinsäure und Oxyterephtalsäure, erhielt Jacobsen neben reichlichen Mengen von Essigsäure beim Schmelzen von Thymol mit Kalihydrat (2).

(1) Aus der einigermafsen concentrirten Lösung, ebenso aus der äthylalkoholischen, scheidet sich beim Einleiten des Salzsäuregases ein grofser Theil der Säure als krystallinisches Pulver wieder aus, ein Verhalten, welches zur Reinigung der Säure benutzt werden kann. — (2) Vgl. Barth, diesen Bericht S. 807.

Carvacrol lieferte bei gleicher Behandlung eine andere, bei 93° schmelzende Säure (1).

E. v. Gerichten und W. Röfsler (2) führten die bei 190° schmelzende *Nitrotoluylsäure* aus Cymol durch die Amidosäure (deren Schmelzpunkt Sie bei 184° fanden) in *Oxytoluylsäure* über und fanden die letztere, entgegen den Angaben von Fittica (3), identisch mit der von Flesch (4) aus Sulfotoluylsäure, von Gerichten (5) aus Chlor- und Bromtoluylsäure dargestellten Oxytoluylsäure :

CH_3
OH
COOH

Dieselbe krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, ist schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Chloroform. Sie schmilzt bei 203 bis 204° (corrigirt 206 bis 207°), ist mit Wasserdämpfen flüchtig und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Besonders charakteristisch ist das *Bleisalz*, welches mit 2 H_2O in Drusen diamantglänzender Nadeln krystallisirt. Das *Calciumsalz* enthält 4 Mol. H_2O. Der *Aethyläther* krystallisirt in wawellitartigen Drusen, schmilzt bei 74 bis 75° und erstarrt bei 60 bis 62°. Aus dem durch Erhitzen desselben mit Jodmethyl und Kalihydrat entstehenden Dimethyläther wurde durch Kochen mit Kali die *Methyloxytoluylsäure* erhalten. Dieselbe krystallisirt in schönen sublimirbaren Nadeln vom Schmelzpunkt 156°, löst sich nicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Ihr *Baryumsalz* enthält 4 H_2O. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird die Oxytoluylsäure selbst bei 270° nicht zersetzt. Ihr Kaliumsalz lieferte aber bei der Destillation mit Aetzkalk ein flüssiges Kresol, welches bei 185 bis 187° siedete und mit Kali geschmolzen nur Salicylsäure gab.

(1) Dieser Bericht S. 809. — (2) Ber. 1878, 705 und 1586. — (3) JB. f. 1875, 588. — (4) JB. f. 1873, 679. — (5) JB. f. 1877, 405.

C. L. Reimer (1) ist durch Reduction der aus Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure vermittelst Chloroform und Alkali erhaltenen Aldehydosäuren (2) zu entprechenden *Alkoholsäuren* (3) gelangt. Zum Zwecke der Reduction wird 1 Thl. der Aldehydsäure in 10 Thl. Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach 50 Thl. 3 procentiges Natriumamalgam eingetragen. Neben der Alkoholsäure bilden sich stets harzige Nebenproducte, zu deren Abscheidung verschiedene Methoden angegeben werden. *p-Oxymethylsalicylsäure* $C_8H_8O_4$ = $C_6H_3 . OH . COOH_o . CH_2OH_p$, entsteht durch Reduction von Paraldehydosalicylsäure. Sie krystallisirt aus Aether in langen Prismen, aus alkalischer Lösung beim Ansäuern in schlecht ausgebildeten Krystallen, welche 1 H_2O enthalten. In Wasser ist sie sehr schwer löslich, leichter in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen zersetzt sie sich von etwa 160° an unter Gasentwicklung. Mineralsäuren verwandeln sie bei gelindem Erwärmen in ein klebriges Harz, concentrirte Schwefelsäure färbt sie nur schwach roth. Kalte Permanganatlösung oxydirt die Säure zu α-Oxyisophtalsäure, wenig heifse Kaliumdichromatlösung zu Paraldehydosalicylsäure. Von den *Salzen* sind die der *Alkalien*, des *Calciums* und *Baryums* leicht löslich. Eisenchlorid erzeugt in neutralen oder schwach ammoniakalischen Lösungen keine Fällung, sondern eine intensiv violettrothe Färbung. Quecksilberchlorid giebt in neutralen Lösungen nach einiger Zeit einen Niederschlag. Das *neutrale Silbersalz* ist in Wasser fast unlöslich, ebenso das Blei- und Kupfersalz. *o-Oxymethylsalicylsäure (Saligenin-o-carbonsäure)* $C_8H_8O_4 = C_6H_3 . OH . COOH_o . CH_2OH_o$ wird aus Orthoaldehydosalicylsäure erhalten. Sie krystallisirt aus Aether in farblosen Prismen. Aus der alkalischen Lösung fällt sie beim Ansäuern meist als Oel, welches darauf zu harten, bei 142° schmelzenden Krystallen erstarrt. Sie ist in Wasser, namentlich heifsem, leicht löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sie sich violettroth, mit

(1) Ber. 1878, 790. — (2) JB. f. 1877, 777. — (3) Vgl. Hessert, diesen Bericht S. 787.

Eisenchlorid intensiv blauviolett. Beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung verharzt sie, besonders in Gegenwart von Mineralsäuren. In ammoniakalischer Lösung wird sie durch Kaliumdichromat zur Aldehydosäure oxydirt. Die *Alkalisalze*, das *Calcium-* und *Barymsalz*, sind leicht löslich, das *neutrale Silbersalz* ist ein krystallinischer, in heifsem Wasser leicht löslicher Niederschlag. Eisenchlorid färbt auch die neutralen Lösungen blauviolett. — *Saligenin-p-carbonsäure* $C_8H_8O_4 = C_6H_3 . OH . COOH_p . CH_2OH_o$ entsteht aus Orthoaldehydooxydracylsäure und ist beständiger als die vorigen. Sie läfst sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren und bildet ein weifses, bei 270° noch nicht schmelzendes Pulver. In Wasser ist die Säure etwas löslicher als Paraoxymethylsalicylsäure; sie wird weder durch Schwefelsäure noch durch Eisenchlorid gefärbt. Die *Salze* der *Alkalien*, des *Calciums* und *Baryums* sind leicht löslich; Eisenchlorid und Quecksilberchlorid bewirken in neutralen Lösungen Niederschläge.

J. Hessert (1) behandelte zur Prüfung der von Beckett und Wright (2) für das *Meconin* aufgestellten Formel $C_6H_2(OCH_3)_2\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$ Meconin mit Barytwasser und erhielt nach Entfernung des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure beim Eindampfen ein gummiartiges, leicht lösliches Barytsalz $[C_6H_2(OCH_3)_2(CH_2OH)COO]_2Ba$, welches sich demnach in der That von der einbasischen *Meconinsäure* oder *Dimethoxybenzol-o-alkoholsäure* ableitet. Bei Zusatz einer stärkeren Säure giebt es Meconin, mit Silbernitrat und Kupferchlorid Niederschläge.

N. Nagai (3) stellte *Diacetalphahomoprotocatechusäure* $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(O . C_2H_3O)_2CH_2 . COOH$ dar durch Erhitzen von Alphahomoprotocatechusäure (4) mit Essigsäureanhydrid. Die Verbindung scheidet sich aus verdünntem Alkohol in Aggregaten mikroskopischer Krystalle aus. Sie ist in essigsäurefreiem Wasser

(1) Ber. 1878, 240. — (2) JB. f. 1876, 810. — (3) Ber. 1878, 658. — (4) JB. f. 1877, 775.

sehr schwer löslich, leichter in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Reaction. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 89 bis 90°.

F. Tiemann und K. U. Matsmoto (1) erhielten bei der *Oxydation* von *Methyleugenol* (2) mit Kaliumpermanganat neben Veratrinsäure eine in Wasser sehr viel leichter lösliche Säure, welche als *Dimethoxybenzoylcarbonsäure (Veratroylcarbonsäure)* $(C_6H_3(OCH_3)_2CO.COOH$ aufzufassen ist. Dieselbe scheidet sich aus ihrer Lösung in Wasser, Alkohol oder Aether (in denen sie ebenfalls leicht löslich ist) als ein Oel aus, welches nach längerem Stehen zu krystallwasserhaltigen platten Prismen erstarrt. Aus feuchtem Benzol krystallisirt sie in derselben Form, aus trocknem dagegen in feinen weifsen Nadeln. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 100°, die trockne bei 138 bis 139°. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie roth gefärbt und dann mit rothgelber Farbe gelöst. Ihre wässerige Lösung reagirt stark sauer. Das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz krystallisiren gut, die beiden ersteren sind im Ueberschufs von Alkali schwer löslich. Aus der Lösung des letzteren fällen Bleiacetat und Silbernitrat weifse Niederschläge. Bei weiterer Oxydation liefert die Säure Veratrinsäure, beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure. — *Alphahomoveratrinsäure* $C_6H_3(OCH_3)_2CH_2\text{-}COOH$ entsteht bei Einwirkung von Jodmethyl und Kalihydrat auf Alphahomovanillinsäure (3). Sie krystallisirt aus Wasser in feinen wasserhaltigen Nadeln, welche im Exsiccator langsam verwittern. Die entwässerte Säure schmilzt bei 98 bis 99°, ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser etwas schwieriger löslich als die vorstehende. Sie giebt leicht übersättigte wässerige Lösungen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie nicht gefärbt.

Nach A. Guyard (4) bildet sich *Phtalsäure*: 1) beim Erhitzen von Salicylsäure mit einer Mischung von Schwefelsäure

(1) Ber. 1878, 141. — (2) JB. f. 1875, 258. — (3) JB. f. 1877, 774. — (4) Bull. soc. chim. [2] 29, 247; Chem. News 37, 220.

und Ferrocyankalium, oder besser mit Schwefelsäure und Ameisensäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung. In beiden Fällen bewirkt das nascirende Kohlenoxyd die Synthese :

$$C_7H_6O_2 + CO = C_8H_6O_4.$$

2) beim Erhitzen von Resorcin mit Schwefelsäure und Ameisensäure $C_6H_6O_2 + 2\,CO = C_8H_6O_4$; durch den Ueberschufs des Resorcins wird hierbei die Phtalsäure sogleich in *Fluoresceïn* übergeführt. 3) Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Oxalsäure und Glycerin (nicht mit Schwefelsäure). 4) Beim Erhitzen von Resorcin mit Oxalsäure und Glycerin (nicht mit Schwefelsäure); hierbei tritt die Phtalsäure wiederum in Form von Fluoresceïn auf. 5) Beim vorsichtigen Erhitzen von Benzoësäure, Natriumdicarbonat und Resorcin entsteht Fluoresceïn, indem Benzoësäure und Kohlensäure sich zu Phtalsäure verbinden : $C_7H_6O_2 + CO_2 = C_8H_6O_4$. 6) Beim Kochen einer Mischung von Benzylchlorid, Perchloräthan und Salpetersäure bilden sich kleine Mengen Phtalsäure.

S. Gabriel (1) stellte *substituirte Phtalanile* dar durch Zusammenschmelzen von überschüssigem Phtalsäureanhydrid mit substituirten Anilinen, bis kein Wasser mehr entwich, Auskochen der gepulverten Schmelze mit Wasser zur Entfernung der überschüssigen Phtalsäure und Umkrystallisiren des Ungelösten aus dem angegebenen Lösungsmittel. *p-Chlorphenylphtalimid* $C_6H_4(CO)_2N . C_6H_4Cl$, aus Parachloranilin (Schmelzpunkt 64°) und Phtalsäureanhydrid, krystallisirt aus siedendem Alkohol in langen feinen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 194 bis 195°, leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol und Eisessig, weniger in Aether. *p-Bromphenylphtalimid* $C_6H_4(CO)_2N . C_6H_4Br$, auf analoge Art dargestellt, krystallisirt aus heifsem Alkohol in feinen flachen Nadeln und Schuppen vom Schmelzpunkt 203 bis 204°, leicht löslich in Benzol, ziemlich in Eisessig, weniger in Aether. *p-Jodphenylphtalimid* $C_6H_4(CO)_2N . C_6H_4J$, krystallisirt aus Eisessig in glasglänzenden Nadeln vom Schmelz-

(1) Ber. 1878, 2260.

punkt 227 bis 228°, leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol und Aether. *m-Nitrophenylphtalimid* $C_6H_4(CO)_2N . C_6H_4(NO_2)$. Aus Metanitranilin und Phtalsäureanhydrid. Krystallisirt aus siedendem Eisessig in farblosen, langen, bei 242 bis 243° schmelzenden Nadeln, wenig löslich in heifsem Alkohol, Aether und Benzol. *o-Phtalimidobenzoësäure* $C_6H_4(CO)_2N . C_6H_4 . COOH$, aus Phtalsäureanhydrid und Anthranilsäure. Das Reactionsproduct löst sich in kochendem Wasser und scheidet beim Erkalten die neue Säure in gelblichen breiten Prismen ab. Schmelzpunkt 217°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Aether. Das *Silbersalz* ist ein weifser, pulveriger Niederschlag. *m-Phtalimidobenzoësäure* wird auf analoge Art in kugeligen Krystallaggregaten oder haarfeinen Nadeln erhalten, welche bei 275,5 bis 276° schmelzen und in heifsem Eisessig, weniger in Benzol und Aether löslich sind. Das *Silbersalz* $C_6H_4(CO)_2N . C_6H_4COOAg$ schiefst aus heifser Lösung in radialfaserigen Krystallnadeln an. — Auf demselben Wege wurde aus Phtalsäureanhydrid und Dibrombenzidin *m-Diphtalimidodibromdiphenyl* $[C_6H_4(CO)_2N]_2C_{12}H_6Br_2$ gewonnen, welches sich aus kochendem Eisessig feinkrystallinisch abscheidet und in Alkohol, Aether und Benzol kaum löslich ist. Schmelzpunkt 300 bis 301°. Ebenso wird vermittelst Benzidin *Diphtalimidodiphenyl* in gelben, sehr schwer löslichen und sehr hoch schmelzenden Schuppen erhalten.

O. Miller (1) theilte Näheres über die von Ihm (2) erhaltene isomere Nitrophtalsäure mit, welche Er *Isonitrophtalsäure* nennt. Phtalsäure wird von Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Erwärmt man auf dem Wasserbade, so bilden sich Nitro- und Isonitrophtalsäure in fast gleichen Mengen; nachdem dieselben durch Wasser gefällt sind, enthält das Filtrat Pikrinsäure, Essigsäure und sehr wenig Ameisensäure. Die Abscheidung der gewöhnlichen prismatischen Nitrosäure gelingt leicht durch wiederholtes Umkrystallisiren

(1) Ber. 1878, 393, 992 (Corresp.) und 1191; Bull. soc. chim. [2] 30, 537. — (2) JB. f. 1877, 765.

des Nitroproductes aus Wasser, schwieriger die der leichter löslichen, in Nadeln krystallisirenden Isonitrophtalsäure, welche mit der Pikrinsäure eine Verbindung eingeht. Letztere wird durch mechanische Aussonderung, Ueberführung in das schwer lösliche Barytsalz und Abscheidung durch Salzsäure gereinigt und bildet dann schwach gelbliche feine Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, nicht in Benzol. Sie schmilzt bei 160° und zerfällt bei 165° in Wasser und Anhydrid. Das *Baryumsalz* $C_6H_3(NO_2)_2(CO_2)_2Ba + 2H_2O$ bildet einen hellgelben, aus mikroskopischen Blättchen bestehenden Niederschlag. Das *Silbersalz* $C_6H_3(NO_2)(CO_2Ag)_2$ fällt aus der durch Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure als ein weifslicher Niederschlag, der sich schwer in reinem Wasser, ungemein leicht dagegen in ammoniakhaltigem Wasser löst und aus solcher Lösung in langen farblosen Nadeln anschiefst. Neutraler *Isonitrophtalsäureäther* bildet sich neben sehr geringen Mengen des sauren Aethers beim Sättigen der alkoholischen Säurelösung mit Salzsäure. Er wird zuerst flüssig erhalten und erstarrt dann krystallinisch. Schmelzpunkt 32°. Bei der Reduction liefert er einen bei 95° schmelzenden, aus Alkohol in grofsen kurzen Prismen krystallisirenden *Isoamidophtalsäureäther*. Der Aether der gewöhnlichen Nitrophtalsäure kann auf demselben Wege nicht gewonnen werden; aus dem Silbersalz durch Aethyljodid dargestellt bildet er einen farblosen krystallinischen, bei 43° schmelzenden Körper. Miller weist nach, dafs es nicht dieser, sondern der Isonitrophtalsäureäther gewesen sei, aus welchem Baeyer (1) die *Oxyphtalsäure* dargestellt hat, so dafs diese letztere ebenfalls der *Iso*reihe angehört. — Faust's (2) Angaben über die Reduction der Nitrophtalsäure durch Zinn und Salzsäure fand Miller nicht ganz bestätigt. Während der Reduction entwich *keine* Kohlensäure, die entstehende *Zinnverbindung* $C_6H_3(CO_2H)_2NH_2 . HCl + SnCl_2 + 2H_2O$ setzt sich während der Reduction in fast farblosen Nadeln ab. Sie krystallisirt aus warmer wässeriger

(1) JB. f. 1877, 765. — (2) JB. f. 1871, 631.

Lösung in hellbraunen glänzenden rhombischen Tafeln und Nadeln, scheidet sich aber aus verdünnter Salzsäure in der ursprünglichen Form und Farbe aus. Erst beim Eindampfen der mit Schwefelwasserstoff entzinnten Lösung bildet sich chlorwasserstoffs. Metamidobenzoësäure. Bei der Reduction der Isonitrophtalsäure scheidet sich die entstehende Zinnverbindung *nicht* aus; schliefslich entsteht auch hier Metaamidobenzoësäure.

M. W. Iles und J. Remsen (1) zeigten, dafs die durch Oxydation der Parasulfamintoluylsäure mit übermangans. Kali entstehende Sulfaminisophtalsäure (2) beim Schmelzen mit Kalihydrat die *α-Phenoldicarbonsäure* (*α-Oxyisophtalsäure*) (3) liefert, woraus sich die Constitution der erstgenannten Säure zu $C_6H_3(COOH)_{[1]}(COOH)_{[3]}(SONH_2)_{[4]}$ ergiebt. Bezüglich der Natur des Xylolsulfamids, welches bei der Oxydation in jene Parasulfaminsäure übergeht, befanden sich Iles und Remsen, wie aus einer weiteren Mittheilung derselben (3) hervorgeht, im Irrthum.

H. J. Schmitz (4) hat einige *Substitutionsproducte der Mesitylensäure* eingehender untersucht. Trockne pulverisirte Mesitylensäure löst sich, in kleinen Antheilen in rauchende Salpetersäure eingetragen, ohne bedeutende Wärmeentwicklung. Sobald die anfängliche Rothfärbung verschwunden scheidet sich ein Gemenge von α- und β-Nitromesitylensäure als weifser, grobkrystallinischer Niederschlag ab. Wird der ausgewaschene Niederschlag mit viel Wasser und kohlens. Baryt gekocht, so scheidet sich aus der siedend filtrirten Lösung das Barytsalz der β-Säure in schuppigen Tafeln oder bei schneller Abkühlung in feinen Nadeln aus, während das der α-Säure in Lösung bleibt. Die *α-Nitromesitylensäure* entsteht in vorwiegender Menge. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, etwas leichter in heifsem, aus welchem sie in langen feinen Nadeln krystallisirt. Aus Alkohol und Aether wird sie in gröfseren farblosen Krystallen erhalten. Sie schmilzt bei 210

(1) Ber. 1878, 579. — (2) JB. f. 1877, 857. — (3) Ber. 1878, 888; vgl. auch O. Jacobsen, diesen Bericht, Sulfosäuren. — (4) Ann. Chem. 193, 160; Ber. 1878, 1828.

bis 212° und erstarrt wenige Grade tiefer. *α-Baryumsalz* $(C_9H_8NO_4)_2Ba + 4 H_2O$, in kaltem Wasser sehr leicht, in heifsem fast in jedem Verhältnifs löslich; aus der letzteren Lösung krystallisirt es beim Erkalten in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln. *α-Calciumsalz*, in Wasser in jedem Verhältnifs löslich und erst bei längerem Stehen über Schwefelsäure in langen seideartigen Nadeln krystallisirend. *α-Magnesiumsalz*, ebenfalls sehr leicht löslich und aus der syrupösen Lösung über Schwefelsäure allmählich in Krusten auskrystallisirend. Der *α-Aethyläther* krystallisirt aus Alkohol in grofsen Tafeln und schmilzt bei 64 bis 65°. *β-Nitromesitylensäure* ist die schon von Fittig und Brückner (1) erhaltene Säure. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in festen compacten Krystallen. Aus Alkohol, in welchem sie sich leicht löst, wird sie in grofsen Krystallen erhalten, welche nach Messungen von Calderon dem monoklinen System angehören; a:b:c = 1,1777 : 1:0,8131 . β = 69°55,5′. Beobachtete Formen c = 0P(001) (2), m = ∞P(110), q = +P∞(011), d = +2P∞(201), o = +P(111), b = ∞P∞(010). Winkel m:m = 95°47′, c:m = 76°41,5′, o:m = 52°46′. Spaltbarkeit nach c vollkommen. Hinsichtlich ihres *Schmelzpunktes* zeigt die Säure ein sehr eigenthümliches Verhalten. Die aus der heifsen Lösung des Barytsalzes durch Salzsäure gefällte Säure schmilzt constant bei 174 bis 176°. Die aus Alkohol krystallisirte Säure schmilzt dagegen zwischen 214 und 220,5°; beim Abkühlen erstarrt sie erst bei 162 bis 161° und schmilzt nun bei abermaligem Erhitzen schon bei 167 bis 168°. Den letzteren Schmelzpunkt zeigt die bei 162° erstarrte Säure auch, wenn sie bis zum Erstarrungspunkt des Paraffins abgekühlt war, wogegen sie nach dem Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur wieder bei 214 bis 220° schmolz. Bringt man in die bei 168° geschmolzene und selbst bis über 200° erhitzte Säure ein Stäubchen der hochschmelzen-

(1) JB. f. 1867, 705; vgl. auch A. Geibel, Inauguraldissertation, Leipzig 1868. — (2) Fehlt im Verzeichnifs der Flächen, ist aber in der Figur sichtbar.

den Säure, so erstarrt sie sofort und schmilzt nun erst bei 214 bis 220°. *β-Barymsalz* $(C_9H_8NO_4)_2Ba + 4H_2O$, monokline Tafeln, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich. Mitunter (siehe oben) bildet es Nadeln mit $2H_2O$, oder enthält (bei langsamer Abscheidung) $6H_2O$. *β-Calciumsalz* $(C_9H_8NO_4)_2Ca + 6H_2O$, in heifsem Wasser sehr schwer löslich und daraus bei langsamem Erkalten in farblosen zolllangen nadelförmigen (monoklinen ?) Prismen krystallisirend. *β-Methyläther* $C_9H_8NO . C_2H_5$, feine lange Nadeln oder kurze dicke Prismen vom Schmelzpunkt 72°. — *α-Amidomesitylensäure*, aus der α-Nitrosäure durch Zinn und Salzsäure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen, bei 186 bis 187° schmelzenden Nadeln. *β-Amidomesitylensäure*, schon von Fittig und Brückner beschrieben, schmilzt bei 235°. — *α-Brommesitylensäure* wird durch 36 stündiges Digeriren (bei gewöhnlicher Temperatur) von gepulverter Mesitylensäure mit 1 Mol. Brom neben kleineren Mengen der isomeren β-Säure (1) erhalten und entsteht auch aus der α-Amidosäure durch Ueberführung in das Perbromid der Diazoverbindung (eine ziemlich hellgelbe, schön krystallisirende Verbindung) und anhaltendes gelindes Erwärmen desselben mit absolutem Alkohol. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht in heifsem, aus welchem sie sich bei langsamer Alkühlung in zolllangen feinen Nadeln abscheidet. In Alkohol, namentlich heifsem, ist sie leicht löslich und krystallisirt daraus in grofsen farblosen Krystallen, welche nach der Bestimmung von Calderon dem rhombischen System angehören : $a : b : c = 0,9274 : 1 : 0,4695$. Beobachtete Flächen $m = \infty P 2 (210)$, $a = \infty P \bar{\infty} (100)$, $b = \infty P \breve{\infty} (010)$, $o = P (111)$. Winkel $a : o = 65°21'$, $b : o = 67°17'$. Die Krystalle schmolzen bei 146 bis 147° und erstarrten wieder bei 131°, um, von neuem erhitzt, schon bei 137 bis 138° zu schmelzen. *α-Barymsalz* $(C_9H_8BrO_2)_2Ba + 4H_2O$. Grofse farblose Krystalle, in kaltem und heifsem Wasser ziemlich leicht löslich.

(1) Die Trennung beider geschieht vermittelst der Barytumsalze wie bei den Nitrosäuren.

Nach Messungen von Friedländer sind dieselben monoklin: a:b:c = 3,0683:1:0,8040; β = 63°24′. Flächen: p = ∞P(110), a = ∞P̄∞(100), d = P∞(011). Winkel p:p = 40°0′, d:d = 71°20′ (1). Vollkommen spaltbar nach dem Orthopinakoïd. *α-Calciumsalz* $(C_9H_8BrO_2)_2Ca + 2H_2O$, aus heifser wässeriger Lösung in sehr feinen kleinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln. — *β-Brommesitylensäure* ist schon von Fittig und Storer (2) durch Oxydation des Brommesitylens erhalten. Sie entsteht auch aus der β-Amidomesitylensäure durch Ueberführung in das Perbromid der Diazoverbindung (einen orangefarbenen amorphen Niederschlag) und Zersetzung desselben mit Alkohol, welche sehr leicht vor sich geht. Sie ist in kaltem Wasser fast nicht, sehr schwer in heifsem löslich und krystallisirt daraus in compacten Krystallen. System nach Calderon monoklin; a : b : c = 1,1932 : 1 : 0,7599. β = 70°35′. Beobachtete Formen c = 0P (001), m = ∞P (110), q = P∞ (011), a = ∞P∞ (100). Winkel m:m = 96°53′, c:m = 77°34′, q:c = 35°41′. Vollkommen spaltbar nach c. Die Säure schmilzt constant bei 212 bis 214°. *β-Baryumsalz* $(C_9H_8BrO_2)_2Ba$, krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, farblosen, wasserfreien Nadeln. — Zur Feststellung der Constitution der α- und β-Reihe führte Schmitz die beiden Amidosäuren durch Destillation mit gebranntem Kalk in Metaxylidine über. Das so erhaltene *α-m-Xylidin* bildet ein farbloses, bei 212° (uncorr.) siedendes Oel. Das *salzs. Salz* $C_8H_9(NH_2).HCl$ ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich und krystallisirt daraus gewöhnlich in grofsen prismatischen Krystallen (I), zuweilen auch in tafelförmigen (II). Nach Messungen von Arzruni gehören die Krystalle I zum monosymmetrischen System; a:b:c = 0,9178 : 1 : 0,2873; β = 85°46′. Beobachtete Flächen : m = ∞P (110), q = P∞ (001), b = ∞P∞ (010). Winkel m:b = 47°32′, q:b = 74°1, q:m = 76°2′. Langsäulenförmig nach der c-Achse. Die Krystalle II sind ebenfalls monosymmetrisch; a:b : c = 0,9807 : 1 : 0,9531. β = 83°37,5′. Beobachtete Flächen :

(1) Ein dritter Winkel ist nicht angegeben. — (2) JB. f. 1867, 704.

c = 0P(001), m = ∞P(110), q = P∞(011). Winkel m:m = 88°31', c:m = 85°26,5', c:q = 43°27'. Tafelförmig nach c. Das *salpeters. Salz* $C_8H_9(NH_2)HNO_3$ bildet prismatische, zu großen rhombischen Tafeln vereinigte Krystalle, welche sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem lösen. *Acet-α-m-Xylidin* C_8H_9-NH-$COCH_3$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 127°. — Das *β-m-Xylidin* ist ein bei 216° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) constant siedendes farbloses Oel. Das *salzs. Salz* $C_8H_9(NH_2)HCl$ ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus heißem beim Erkalten in großen dünnen Tafeln, beim langsamen Verdunsten in farblosen Krystallen, welche nach Arzruni zum monosymmetrischen System gehören: a:b:c = 0,5579:1:0,6175; β = 78°23'. Beobachtete Formen c = 0P(001) vorherrschend, q = P∞(011), m = ∞P(110), b = ∞P∞(010). Winkel m:m = 57°16', m:c = 79°39', b:q = 58°50'. Die Ebene der optischen Achsen ist die Symmetrieebene, durch c eine Achse am Rande sichtbar. — Das α-Metaxylidin ist nach Schmitz identisch mit dem α-Xylidin von Hofmann (1) und auch mit dem von Wroblewski (2) aus Isoxylol erhaltenen Xylidin. Letzteres (ob dasselbe? *S.*) liefert nach Wroblewski (3) bei Ersetzung der Amidogruppe durch Methyl Pseudocumol. Hieraus folgt für das α-Metaxylidin die Formel $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[3]}(NH_2)_{[4]}$ und entsprechende Formeln für alle obigen Verbindungen der α-Reihe; für das β-Metaxylidin die Formel $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[2]}(CH_3)_{[3]}$ und entsprechende für alle β-Verbindungen. Bei der Substitution der Mesitylensäure treten Br und NO_2 vorwiegend in die α-Stellung, bei der Substitution des Mesitylens in die β-Stellung.

O. Jacobsen (4) erhielt beim Nitriren von *Mesitylensäure* nach den Angaben von Schmitz (5) ebenfalls zwei isomere

(1) JB. f. 1876, 707. — (2) JB. f. 1877, 476. Die Eigenschaften der Derivate desselben weichen zum Theil stark von Hofmann's Angaben ab. Wroblewski spricht sich daher nicht entschieden für die Identität aus. *S.* — (3) Ber. 1876, 497. — (4) Ber. 1878, 2052. — (5) Vgl. den vorhergehenden Artikel.

Nitromesitylensäuren, von denen die eine (α) bei 212° schmolz, während die andere (β) ähnliche Eigenthümlichkeiten beim Schmelzen zeigte, wie sie Schmitz beschreibt. Doch beobachtete Jacobsen etwas andere Zahlenwerthe. Die aus dem Barytsalz ausgefällte oder aus Wasser oder 50 bis 60 procentigem Alkohol umkrystallisirte Säure, sowie auch die durch Verdunsten einer absolut-alkoholischen Lösung über Schwefelsäure erhaltene besafs den von Geibel (1) angegebenen Schmelzpunkt 179° und erstarrte bei 175°; dagegen schmolzen die gröfseren compacten Krystalle, welche sich aus einer heifsen, concentrirten, absolut-alkoholischen Lösung beim Erkalten ausschieden, bei 223° und erstarrten wieder nahe unter 220°. Die aus der α-Nitrosäure dargestellte *α-Amidomesitylensäure*, deren Schmelzpunkt Jacobsen bei 190° fand, liefert bei der Behandlung mit Schwefelsäure und salpetrigs. Kali dieselbe *Oxymesitylensäure*, welche zuerst von Fittig und Hoogewerff (2) durch Schmelzen von mesitylenschwefels. Kali mit Kalihydrat dargestellt wurde. Diese (α) Oxymesitylensäure zerfällt nun, wie Jacobsen fand, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200 bis 205° in Kohlensäure und flüssiges Metaxylenol von der Stellung 1, 3, 4 (3). Hieraus folgt für dieselbe die Constitutionsformel :

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CO_2H \; [\text{Benzolring}] \; CH_3 \\ OH \end{array},$$

welche die von Schmitz betreffs der Constitution der Mesitylensäurederivate gezogenen Schlüsse bestätigt.

T. L. Phipson (4) theilte Näheres über das *Melilotol* (5) mit. Dasselbe wird durch Ausziehen des wässerigen Destillats von *Melilotus officinalis* mit Aether und Verdunsten desselben sogleich in reinem Zustande erhalten. Seine Formel ist $C_9H_8O_2$,

(1) Inauguraldissertation, Leipzig 1868. — (2) JB. f. 1869, 418. — (3) Jacobsen, dieser Bericht, Sulfosäuren. — (4) Compt. rend. 86, 830. — (5) JB. f. 1875, 852.

seine Umwandlung in Melilotsäure beim Kochen mit Kalilösung erfolgt also nach der Gleichung :

$$C_9H_8O_2 + H_2O = C_9H_{10}O_3.$$

Es ist anzunehmen, dafs das Melilotol bei der Bildung von Melilotsäure durch Behandlung von Cumarin $C_9H_6O_2$ mit Natriumamalgam als intermediäres Product entsteht.

Zimmtsäuremethyläther ist nach R. Anschütz und L. Kinnicutt (1) ein fester weifser, bei 33,4° schmelzender und bei 263° siedender Körper von sehr angenehmem Geruch. Auf Zusatz von Brom zu seiner ätherischen Lösung scheidet sich *Phenyldibrompropionsäuremethyläther* $C_6H_5.CHBr.CHBr.COOCH_3$ in farblosen, bei 117° schmelzenden Krystallen ab. *Zimmtsäureäthyläther* ist eine farblose, bei 271° siedende Flüssigkeit. Mit Brom entsteht aus demselben *Phenyldibrompropionsäureäthyläther* $C_6H_5.CHBr.CHBr.COOC_2H_5$, grofse farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 69°. Durch Kochen einer Lösung des letzteren in Toluol mit Silberbenzoat wurde *Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther* $C_6H_5.CH(OC_7H_5O).CH(OC_7H_5O).COOC_2H_5$ erhalten, welcher aus Alkohol in grofsen gestreiften, bei 109° schmelzenden Krystallen anschiefst. *Zimmtsäurenormalpropyläther* ist eine farblose, bei 283 bis 284° siedende Flüssigkeit, welche sich mit Brom nicht zu vereinigen scheint.

R. Schiff (2) hat die *m-Nitrozimmtsäure* :

$$C_6H_4(NO_2)CH{=}CH\text{-}COOH$$

dargestellt durch 8stündiges Erhitzen von Nitrobenzaldehyd (1 Mol.) mit Essigsäureanhydrid (1 Mol.) und Natriumacetat (1½ Mol.) am Rückflufskühler, Auswaschen des Products mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol. Durch Kochen ihrer ammoniakalischen Lösung mit Kohle gereinigt, bildet sie ein weifses Krystallpulver, das sich in kochendem Wasser wenig,

(1) Ber. 1878, 1219. — (2) Gazz. chim. ital. 8, 294; Ber. 1878, 1782 u. 1839 (Corresp.).

ziemlich leicht in warmem Alkohol, Aether und Chloroform löst. Schmelzpunkt 196 bis 197°. Bei der Oxydation liefert sie eine bei 140° schmelzende Säure. *m-Nitrozimmtsaures Silber* $C_9H_6(NO_2)O_2Ag$ ist weifs, unlöslich, am Lichte veränderlich. *m-Nitrozimmtsäureäthyläther* $C_9H_6(NO_2)O_2C_2H_5$ krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen weifsen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 78 bis 79°.

F. Tiemann und N. Nagai (1) theilten eine Untersuchung der *Kaffeesäure* und ihrer Beziehungen zur *Ferulasäure* mit. Sie machen zunächst nähere Angaben über die Darstellung der letzteren Säure. Die früher (2) für *Vanillincumarin* gehaltene Verbindung hat diese Zusammensetzung nicht, sondern ist *Acetferulasäure* $C_6H_3(OCH_3)_m(O.C_2H_3O)_pC_2H_2.COOH$. Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, bei 196 bis 197° schmelzenden Nadeln, welche sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether löslich sind. Beim Kochen mit Natronlauge geht sie in Ferulasäure über. Die *Alkali-* und *Erdalkalisalze* der *Ferulasäure* $C_6H_3(OCH_3)_m(OH)_pC_2H_2.COOH$ sind in Wasser leicht löslich, die Lösungen der Alkalisalze sind gelb gefärbt. In einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung bewirkt *Silbernitrat* einen weifsen, namentlich beim Erhitzen rasch schwarz werdenden Niederschlag, *Bleiacetat* einen voluminösen gelblichweifsen, in Essigsäure leicht löslichen, *Kupfersulfat* einen schmutziggrünen Niederschlag, der sich in Ammoniak mit grüner Farbe löst. Wässerige Lösungen der Ferulasäure geben mit Eisenchlorid einen gelbrothen Niederschlag und färben Fehling'sche Lösung grün, beim Erhitzen scheidet sich Kupferoxydul aus. *Hydroferulasäure* $C_6H_3(OCH_3)_m(OH)_p.CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$ entsteht aus der Ferulasäure durch Behandlung mit Natriumamalgam. Sie bildet mikroskopische, bei 89 bis 90° schmelzende Tafeln und ist in heifsem Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Sie bildet wie die Ferulasäure neutrale und basische Salze. Die *Alkali-* und

(1) Ber. 1878, 646. — (2) JB. f. 1876, 606.

Erdalkalisalze sind in Wasser leicht löslich. In einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung erzeugt *Silbernitrat* einen weifsen, beim Erhitzen schnell schwarz werdenden, *Bleiacetat* einen weifsen, *Kupfersulfat* nur in sehr concentrirten Lösungen einen bläulichweifsen Niederschlag, der sich in Ammoniak mit blauer Farbe löst (Unterschied von Ferulasäure). *Isoferulasäure (Monomethylkaffeesäure)* $C_6H_3(OH)_m(OCH_3)_pC_2H_2 . COOH$ wird durch partielle Methylirung der *Kaffeesäure* (1) erhalten. 1 Mol. Kaffeesäure wird mit 2 Mol. Kalihydrat und 2 Mol. Jodmethyl erhitzt und die ätherische Lösung des Reactionsproductes mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, welche den Methyläther der Isoferulasäure löst, während gleichzeitig gebildeter dimethylkaffees. Methyläther in dem Aether gelöst bleibt. Nach dem Kochen der ersteren Lösung und dadurch bewirkter Verseifung fällt beim Ansäuern die Isoferulasäure als ein Harz aus. Durch Behandlung der Lösung in kochendem Wasser mit Bleiacetat und Schwefelwasserstoff, dann mit Thierkohle wird sie in farblosen dünnen platten Nadeln erhalten, welche bei 211 bis 212° schmelzen und sich leicht in Alkohol und Aether lösen. Die Isoferulasäure bildet zwei Reihen von Salzen; dieselben sind beständiger als die der Ferulasäure. Die *Alkalisalze* sind in Wasser leicht und ohne Färbung löslich (Unterschied von Ferulasäure). Die *Erdalkalisalze* krystallisiren gut und sind etwas schwerer löslich als die der Ferulasäure. Aus der Lösung des neutralen Ammoniaksalzes fällt *Bleiacetat* einen voluminösen weifsen Niederschlag, *Silbernitrat* einen weifsen, sich erst bei längerem Erhitzen bräunenden und *Kupfersulfat* einen grünweifsen Niederschlag, der sich in Ammoniak mit blauer Farbe löst. *Hydroïsoferulasäure* $C_6H_3(OH)_m(OCH_3)_pCH_2 - CH_2 - COOH$ entsteht leicht aus der vorigen durch Natriumamalgam. Sie krystallisirt aus der wässerigen Lösung in feinen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 146°. Ihre *Alkali-* und *Erdalkalisalze* sind leicht löslich. In der neu-

(1) Hlasiwetz, JB. f. 1867, 478; bezüglich der Constitution der Kaffeesäure siehe weiter unten.

tralen Ammoniaksalzlösung bewirkt *Silbernitrat* eine weifse Fällung, welche sich bei längerem Kochen schwärzt, aber aus siedender verdünnter Essigsäure ohne Zersetzung umkrystallisirt werden kann; *Bleiacetat* bewirkt nur geringe Trübung, auf Zusatz von Ammoniak Ausscheidung eines flockigen basischen Salzes; *Kupfersulfat* einen grünweifsen, in Ammoniak mit blauer Farbe löslichen Niederschlag. *Methylferulasäure* oder *Dimethylkaffeesäure* $C_6H_3(OCH_3)_2C_2H_2 . COOH$ entsteht sowohl aus Ferulasäure durch Erhitzen mit je 2 Mol. Methyljodid und Kalihydrat, als aus *Kaffeesäure* durch gleiche Behandlung mit je 3 Mol. Aus den Reactionsproducten entfernt man die unvollständig methylirten (noch hydroxylhaltigen) Producte durch Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Kalilauge. Durch Verseifung des in der ätherischen Lösung verbleibenden Methyläthers wird die genannte Säure erhalten. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in atlasglänzenden Nadeln, welche bei 180 bis 181° schmelzen und sich in Wasser nur wenig, leicht in Alkohol und Aether lösen. Sie ist eine einbasische Säure. Die *Alkali-* und *Erdalkalisalze* sind in Wasser leicht löslich. In der Lösung des Ammoniaksalzes erzeugt *Silbernitrat* einen weifsen Niederschlag, der sich selbst bei längerem Kochen nicht schwärzt, *Bleiacetat* einen weifsen, in Essigsäure schwer löslichen, *Kupfersulfat* einen hellgrünen, in Ammoniak mit blauer Farbe löslichen Niederschlag. *Hydrodimethylkaffeesäure* :

$$C_6H_3(OCH_3)_2CH_2 . CH_2 . COOH,$$

aus Dimethylkaffeesäure von beiderlei Darstellung (siehe oben) mit identischen Eigenschaften erhalten, ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich und wird aus wenig Wasser in krystallwasserhaltigen feinen Nadeln gewonnen, welche schon an der Luft verwittern. Wasserfrei schmilzt sie bei 96 bis 97°. Ihre *Alkali-* und *Erdalkalisalze* sind leicht löslich. *Silbernitrat* fällt aus der mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung ein weifses Salz, welches aus siedendem Wasser unverändert umkrystallisirt werden kann. *Bleiacetat* erzeugt weder in den neutralen noch ammoniakalischen Lösungen einen Niederschlag. — Nach dieser Untersuchung ist die Ferulasäure als eine methylirte

Kaffeesäure, die Kaffeesäure selbst aber als eine Dioxyzimmtsäure aufzufassen, welche die drei Seitenketten in derselben relativen Stellung enthält, wie die Protocatechusäure. Tiemann und Nagai bestätigten diese Auffassung durch Synthese der *Diacetkaffeesäure* vermittelst Protocatechualdehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Die Diacetkaffeesäure:

$$C_6H_3(O \cdot C_2H_3O)_2C_2H_2 \cdot COOH$$

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen weifsen Nadeln, welche in Wasser nur sehr wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Sie sintert bei 170° zusammen und schmilzt bei 190 bis 191°. Wässerige Lösungen geben mit Eisenchlorid keine Reaction mehr. Beim Erhitzen mit Kalilauge geht sie in Kaffeesäure über. Tiemann und Nagai besprechen schliefslich die Unterschiede in der Reaction der Protocatechusäure, Alphahomoprotocatechusäure und Kaffeesäure gegen Eisenchlorid.

C. L. Reimer (1) unterwarf die *α- und β-Oxyisophtalsäure* der Einwirkung des Chloroforms in alkalischer Lösung. Aus den ersteren Säuren entstehen hierbei gleichzeitig *Aldehydo-α-Oxyisophtalsäure* und *p-Aldehydosalicylsäure* (2), welche man trennt, indem man das dem ätherischen Auszug des Reactionsproductes durch Natriumdisulfitlösung entzogene und durch Kochen mit Schwefelsäure wieder abgeschiedene Säuregemisch in Ammoniak löst, Salmiak und Magnesiumsulfat zufügt und 1 bis 2 Tage stehen läfst. Das Magnesiumsalz der ersteren Säure fällt hierbei krystallinisch aus. Die hieraus abgeschiedene *Aldehydo-α-Oxyisophtalsäure* $C_6H_2(OH)_{[1]}(COH)_{[2]}(COOH)_{[4]}(COOH)_{[6]}$ krystallisirt aus Wasser in verfilzten Nadeln, welche bei 260° unter Zersetzung schmelzen. Sie löst sich sehr leicht in siedendem, wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Eisenchlorid färbt die Lösung blutroth. Mit den Alkalien giebt sie, wie die übrigen Orthoaldehydooxybenzoësäuren, farblose neutrale, aber gelbe alkalische Lösungen; beide fluoresciren grün. In den *neutralen Lösungen* erzeugen Calcium- und Mag-

(1) Ber. 1878, 793. — (2) JB. f. 1876, 584.

nesiumsalze keine Niederschläge; Baryumchlorid nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen eine krystallinische Fällung; Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung, beim Erwärmen einen flockigen Niederschlag; Silbernitrat einen gelatinösen Niederschlag, welcher über Schwefelsäure getrocknet die Formel $C_9H_4O_6Ag_2 + H_2O$ besitzt, bei 100° wasserfrei wird. Die Lösung der freien Säure giebt mit Silbernitrat ein krystallinisches *saures Silbersalz*, welches in heifsem Wasser leicht löslich ist. Die *basischen Salze* sind mit Ausnahme der Alkalisalze meist schwer löslich. Das *basische Kupfersalz* löst sich, frisch gefällt, in überschüssigem Ammoniak, fällt aber beim Erhitzen wieder aus und ist nun in Ammoniak fast unlöslich (dasselbe Verhalten zeigt die Orthoaldehydosalicylsäure). — Aus β-Oxyisophtalsäure entsteht nur eine Säure, die *Aldehydo-β-Oxyisophtalsäure* :

$$C_6H_2(OH)_1(COH)_4(COOH)_3(COOH)_6.$$

Sie bildet lange feine büschelförmig gruppirte Nadeln, welche bei 237 bis 238° unter Zersetzung schmelzen. Bei 100° getrocknet enthält sie noch $^1/_2$ H_2O. In Krystallform, Schmelzpunkt, Löslichkeit, Eisenchloridreaction und Fluorescenz der Lösungen in Wasser und in concentrirter Schwefelsäure zeigt sie grofse Uebereinstimmung mit der β-Oxyisophtalsäure. Aus der Lösung in Schwefelsäure wird sie durch Wasser als Krystallbrei ausgeschieden (β-Oxyisophtalsäure nicht). Die alkalischen Lösungen sind farblos. Von den *neutralen Salzen* ist das Calcium- und Magnesiumsalz leicht, das Baryumsalz sehr schwer löslich. Das neutrale Silbersalz ist in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten. Seine ammoniakalische Lösung schwärzt sich beim Erhitzen nicht. Eisenchlorid färbt neutralisirte Lösungen der Säure dunkelroth. Die Lösung der freien Säure wird durch Silbernitrat nicht gefällt. In der *ammoniakalischen* Lösung bewirkt Calciumchlorid und Magnesiumsulfat keine Fällung, dagegen Baryumchlorid. Kupfersulfat giebt in schwach ammoniakalischer Lösung einen grünen Niederschlag, der sich in Ammoniak leicht löst. Die Aldehydooxyisophtalsäuren lassen sich durch Schmelzen mit Kali nicht oxydiren, weil dabei Kohlensäure abgespalten wird. Bei der

Oxydation mit Kaliumpermanganat in kalter alkalischer Lösung liefern beide dieselbe *Oxytrimesinsäure*, welche mit der Säure von Ost (1) identisch ist, jedoch nur in geringer Menge. Ihre Lösung fluorescirte nicht und zeigte mit Eisenchlorid keine Färbung, weshalb Reimer annimmt, daſs die Säure von Ost durch β-Phenoldicarbonsäure verunreinigt gewesen sei.

H. Ost (2) bemerkt hierzu, daſs seine *Oxytrimesinsäure* vollkommen rein sei. Er überzeugte sich, daſs man auch kleine Beimischungen (5 Proc.) von β-Phenoldicarbonsäure entweder durch Ausziehen mit Chloroform erkennen könne, oder dadurch, daſs man die Oxytrimesinsäure zuvor als Magnesiumsalz abscheidet. Er hat die β-Phenoldicarbonsäure bei Seinen Synthesen nie mit Sicherheit beobachtet.

E. Paternò (3) weist darauf hin, daſs die von H. Körner (4) beschriebene *p-Propylbenzoësäure* bereits von Paternò und Spica (5) untersucht ist und knüpft daran die Mahnung, die deutschen Chemiker möchten von den Arbeiten der italienischen mehr Notiz nehmen.

R. Meyer (6) machte die bemerkenswerthe Beobachtung, daſs die *Cuminsäure* bei der Behandlung ihrer alkalischen Lösung bei Wasserbadwärme mit Kaliumpermanganat, bis letzteres nicht mehr entfärbt wird, ein Atom Sauerstoff in der Seitenkette aufnimmt und so eine *Oxypropylbenzoësäure* $C_6H_3(C_3H_6.OH)COOH$ entsteht, welche Er in Gemeinschaft mit J. Rosicki (7) genauer untersuchte. Die erforderliche Cuminsäure wird am besten durch Oxydation von Cuminol mit Kaliumpermanganat in der Kälte dargestellt, wobei das gleiche Gewicht an Säure gewonnen wird. Ein Versuch, die Oxysäure direct aus dem Cuminol in der Wärme darzustellen, gab kein günstiges Resultat. Die *Oxypropylbenzoësäure* schmilzt, nachdem sie von einer kleinen Menge gleichzeitig gebildeter Terephtalsäure befreit ist, bei

(1) JB. f. 1876, 594 (Orthophenoltricarbonsäure). — (2) J. pr. Chem. [2] 17, 282. — (3) Gazz. chim. ital. 8, 507; Ber. 1878, 2233. — (4) Dieser Bericht S. 394. — (5) JB. f. 1877, 378. — (6) Ber. 1878, 1283. — (7) Daselbst, 1790 und 2172.

155 bis 156°. Sie sublimirt schwierig und nicht ganz ohne Zersetzung. Aus heifs gesättigter wässeriger Lösung scheidet sie sich in dendritischen Krystallen, aus verdünnterer in langen dünnen Prismen aus. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Reaction. Bei der Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure wird sie in Terephtalsäure übergeführt. Das *Ammoniumsalz* ist löslich, es giebt mit Eisenchlorid keine Reaction. Das *Barymsalz* $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba + H_2O$ und das *Calciumsalz* $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ca + 5H_2O$ sind beide leicht löslich. Das *Kupfersalz* bildet einen hellblauen amorphen Niederschlag, der sich allmählich in mikroskopische Nadeln von der Formel $(C_{10}H_{11}O_3)_2Cu + 3H_2O$ verwandelt. Das *Bleisalz* ist ein amorpher Niederschlag, welcher in kochendem Wasser schmilzt, ohne sich merklich zu lösen. Das *Silbersalz* ist ein weifser krystallinischer lichtbeständiger Niederschlag; aus viel kochendem Wasser krystallisirt es in durchsichtigen rhombischen Tafeln von der Formel $4C_{10}H_{11}AgO_3 + H_2O$. Das Kalksalz lieferte beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk neben einer kleinen Menge *p-Diphenylbenzol* ein bei 140 bis 150° siedendes Gemisch von flüssigen Kohlenwasserstoffen, welche Brom kräftig entfärbten (Propenyl- oder Allylbenzol ?). — Kocht man die Oxypropylbenzoësäure mit sehr verdünnter Salzsäure, so verwandelt sie sich in eine viel schwerer lösliche, bei 160 bis 161° schmelzende Säure $C_{10}H_{10}O_2$, welche Meyer und Rosicki *Propenylbenzoësäure* nennen. Die Säure ist ungesättigt und entsteht aus der obigen durch Wasserabspaltung :

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH \\ C_3H_6.OH\end{matrix}\right. = H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH \\ C_3H_5\end{matrix}\right. .$$

Das *Silbersalz* derselben entspricht der Formel $C_{10}H_9AgO_2$, das *Kupfersalz* $(C_{10}H_9O_2)_2Cu + 7H_2O$. Das *Barymsalz* $(C_{10}H_9O_2)_2Ba + H_2O$ bildet weifse glänzende Blättchen, das *Ammoniumsalz* $C_{10}H_9(NH_4)O_2$ durchsichtige Tafeln. Der *Methyläther* $C_{10}H_9(CH_3)O_2$ bildet sich bei der versuchten Darstellung des Oxypropylbenzoësäuremethyläthers durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der letzteren Säure und

neben Spuren des letztgenannten Aethers auch bei der Einwirkung von Methyljodid auf oxypropylbenzoës. Silber. Er schmilzt bei 53° und siedet bei 254° (corrigirt). Durch Behandlung mit Natriumamalgam wird die Propenylbenzoësäure in Cuminsäure verwandelt. Kocht man die Oxypropylbenzoësäure oder auch die Propenylbenzoësäure längere Zeit mit concentrirter Salzsäure, so bildet sich eine neue Säure, welche in Wasser und Alkohol noch viel schwerer löslich ist, als die Propenylbenzoësäure und bei 255 bis 260° schmilzt. Sie ist mit der letzteren isomer, das *Silbersalz* entspricht der Formel $C_{10}H_9AgO_2$, das *Baryumsalz* $(C_{10}H_9O_2)_2Ba + H_2O$. Sie entfärbt Brom nur sehr langsam und wird von Natriumamalgam nicht verändert, ist demnach wahrscheinlich als ein Polymeres der Propenylbenzoësäure aufzufassen. Meyer und Rosicki machen auf die Aehnlichkeit im Verhalten der Oxypropylbenzoësäure gegen Salzsäure mit dem der Tropasäure aufmerksam.

E. Paternò und G. Mazzara (1) stellten aus dem durch Schmelzen von Cumolsulfosäure mit Kalihydrat entstehenden Cumophenol (2) durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid und Natrium eine *Cumophenolcarbonsäure* (Oxycuminsäure) $C_6H_3(OH)(C_3H_7)COOH$ dar. Die Ausbeute jeder einzelnen Operation (wobei in 20 g auf 145 bis 150° erwärmtes Cumophenol 8 Stunden lang Kohlensäure eingeleitet und von Zeit zu Zeit Natrium eingetragen wurde) ist sehr gering. Die Säure wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus schwach alkoholischem Wasser gereinigt. Sie bildet flache Nadeln oder perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 120,5° schmelzen und sich ohne Zersetzung verflüchtigen. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, reichlicher in warmem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Ferrisalzen eine intensive blauviolette Färbung. Das *Baryumsalz* $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba$ krystallisirt in verworrenen, fettig anzufühlenden Blättchen. Das *Bleisalz* $(C_{10}H_{11}O_3)_2Pb$ ist ein weißer Niederschlag, der sich

(1) Gazz. chim. ital. 8, 389. — (2) JB. f. 1876, 455.

ein wenig in siedendem Wasser löst und sich daraus in kleinen Krystallen abscheidet. Das *Silbersalz* $C_{10}H_{11}O_3Ag$ verhält sich ebenso und ist am Lichte leicht veränderlich. Von den bekannten Oxycuminsäuren (1) ist sie dadurch unterschieden, dafs in ihr aller Wahrscheinlichkeit nach das Hydroxyl zum Propyle die Parastellung einnimmt, während in den anderen zum Carboxyl.

Nach L. Barth (2) entstehen beim Schmelzen von *Thymol* mit *Kalihydrat* im Wesentlichen vier Säuren. Wird die Schmelze, deren Bereitung des Näheren beschrieben ist, gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgezogen und der Aetherrückstand mit Wasser destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen fast nur *Essigsäure* über. In dem Destillationsrückstande bilden sich beim Erkalten noch mit etwas Theer durchsetzte Krystalle, welche sich durch wiederholte Krystallisation aus Wasser, obwohl nur unvollkommen, zerlegen lassen in einen auch in der Hitze äufserst schwer löslichen Theil : *Oxyterephtalsäure* (3), in einen in heifsem Wasser ziemlich, in kaltem sehr schwer löslichen : *Thymooxycuminsäure* und in einen leicht löslichen Theil, der aus mehreren durch Bleiacetat fällbaren Substanzen neben etwas *Oxybenzoësäure* besteht. Die von Jacobsen (dieser Bericht S. 784) aus Thymol auf gleichem Wege erhaltene Oxytoluylsäure konnte Barth nie in deutlich nachweisbarer Menge erhalten. Die *Thymooxycuminsäure* $C_{10}H_{12}O_3$ krystallisirt nach wiederholtem Umkrystallisiren mit Thierkohle in farblosen, langen, dünnen, etwas zerbrechlichen Nadeln, welche bei 143° mitunter auch 141° schmelzen. In Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol löst sie sich sehr leicht, in Wasser wie oben angegeben. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht bemerkenswerth gefärbt und durch Bleiacetat nicht gefällt. Die neutralen Salze reagiren schwach sauer. Das neutrale *Natriumsalz* $C_{10}H_{11}NaO_3 + 2$ bis $2^1/_2H_2O$ krystallisirt in grofsblätterig krystallinischen Massen, bisweilen in gut ausgebildeten Tafeln.

(1) Cahours, JB. f. 1858, 324; Barth, dieser Bericht S. 807; Jacobsen, dieser Bericht S. 809. — (2) Ber. 1878, 567, 1571; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, Juliheft. — (3) JB. f. 1877, 768.

Es verwittert sehr leicht und ist in Wasser sehr löslich. Das *basische Natriumsalz* $C_{10}H_{10}Na_2O_3$ bildet eine krystallinische, aus mikroskopischen Nadeln bestehende, sehr zerfliefsliche Masse. Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure enthält es noch $1^1/_2$ H_2O. Das *Baryumsalz* $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba$ (bei 130° ge trocknet) scheidet sich beim Concentriren seiner Lösung in krümelig-krystallinischen Massen, selten in kleinen Prismen aus. In Wasser leicht löslich. Das *Cadmiumsalz* $(C_{10}H_{11}O_3)_2Cd$ bildet mikroskopische Tafeln, selten mikroskopische Prismen und enthält gewöhnlich 1 H_2O, bisweilen 3 H_2O. In Wasser und auch in Aether ist es ziemlich leicht löslich. Der *Aethyläther* $C_{10}H_{11}O_3(C_2H_5)$, vermittelst Alkohol und Salzsäuregas erhalten, ist anfangs flüssig. Nach dem Erstarren schmilzt er bei 73 bis 75°. Aus verdünntem Alkohol scheidet er sich zuerst in Oeltröpfchen, dann in langen Prismen ab. Mit Brom reagirt die Thymooxycuminsäure unter Bildung von wesentlich *Dibromthymooxycuminsäure* $C_{10}H_{10}Br_2O_3$. Diese schmilzt unter Wasser, löst sich darin aber nur wenig; sie löst sich sehr leicht in Alkohol, auch in verdünntem und scheidet sich daraus als ein Oel aus, das erst nach vollständigem Verjagen des Lösungsmittels krystallinisch erstarrt. Bei weiterer Einwirkung von Brom entsteht u. a. Bromphenol. Die Festellung der Constitution der Thymooxycuminsäure, welche entweder dieFormel $C_6H_3(COOH)(OH)_m(C_3H_7)_p$ oder $C_6H_5(CH_3)(OH)_m(C_3H_5O_2)_p$ besitzen kann, stiefs auf unerwartete Schwierigkeiten, indem die gebräuchlichen Reactionen versagten. Von concentrirter Salzsäure wird die Säure bei 200 bis 250° nicht oder fast nicht angegriffen, oberhalb 250° tiefer zersetzt. Beim Erhitzen für sich über 300° verflüchtigt sie sich theils unzersetzt, theils zerfällt sie in Wasser und ihr *Anhydrid* $C_{20}H_{22}O_5$, welches als eine colophoniumartige Masse zurückbleibt und auch aus alkoholischer Lösung sich amorph ausscheidet. Durch Erhitzen der Säure mit Aetzkalk wurden zwar phenol- und anisolartige Substanzen erhalten, jedoch weder Propylphenol noch Methyläthylphenol. Bei weiterer Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Thymooxycuminsäure entsteht Oxyterephtalsäure,

sowie eine leicht lösliche, mit Eisenchlorid sich röthende und durch Bleizucker fällbare Säure.

O. Jacobsen (1) theilte Näheres über die *Isooxycuminsäure* aus Carvacrol mit und beschreibt hierbei auch die Eigenschaften der Durchgangsproducte, welche in mancher Hinsicht von den älteren Angaben abweichen. Zur Darstellung des Carvacrols wurde bei 173 bis 176° siedendes Camphercymol in gewöhnlicher Schwefelsäure bei 90 bis 100° oder in schwach rauchender bei 0° gelöst. In beiden Fällen entsteht nur *eine* und zwar *dieselbe* Sulfosäure. Sie scheidet sich bei geeignetem Wasserzusatz als concentrirte, beim Abkühlen erstarrende Lösung oberhalb der verdünnten Schwefelsäure ab. Wird eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung der Cymolsulfosäure mit Aether geschüttelt, so bilden sich drei Schichten, von denen die mittlere aus einer ätherhaltigen, concentrirten, wässerigen Lösung der Sulfosäure besteht. Die *Cymolsulfosäure* :

$$C_6H_3 . (CH_3)_{[1]}(C_3H_7)_{[4]}(SO_3H)_{[2]} + 2 H_2O$$

bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure grofse farblose, meist tafelförmige Krystalle. Das *Baryumsalz* $(C_{10}H_{13} . SO_3)_2Ba + 3 H_2O$ krystallisirt in länglichen (bis 2 cm langen), an beiden Enden zugespitzten Blättern, welche sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem viel leichter lösen. Das *Natriumsalz* $C_{10}H_{13}SO_3Na + 5 H_2O$ ist leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten seiner Lösung in sehr grofsen rhombischen Blättern, die an trockener Luft rasch verwittern. Das aus demselben durch Destillation mit Schwefelsäure abgeschiedene *Cymol* siedete bei 175 bis 175,5° (unter 763 mm Druck); spec. Gewicht bei 0° 0,87180, bei 10° 0,86035; Brechungsindex für D bei 10° 1,4915. Es war, ebenso wie das als Material benutzte, optisch inactiv. Das durch Schmelzen desselben Salzes mit Kalihydrat (3 Thl.) dargestellte *Carvacrol* siedete unter 758 mm Druck bei 237°; spec. Gewicht bei 15° 0,98558, Brechungsindex für D bei 10° 1,5252. Bei —20° erstarrte es zu

(1) Ber. 1878, 1058.

einer aus langen feinen Nadeln bestehenden Masse, welche erst bei —3° wieder schmolz. Mit Eisenchlorid gab es keine Färbung. Die *Isooxycuminsäure* wurde aus dem Carvacrol durch anhaltendes mäßsiges Erhitzen mit Kalihydrat bereitet und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Sie wird aus ihren Salzlösungen durch Salzsäure in flachen Nadeln abgeschieden, welche auf Fliefspapier zu einer seideglänzenden Decke zusammentrocknen. Schmelzpunkt 93°. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem viel leichter löslich; die kalte Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive rothviolette Färbung. In Alkohol, Aether und Chloroform löst sich die Säure sehr leicht. Das *Baryumsalz* krystallisirt in kleinen rhombischen Tafeln oder in harten kurzen Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten, aber leicht Mutterlauge einschliefsen und dann beim Trocknen in kleine rhombische Tafeln zerklüftet werden. Es ist ziemlich schwer löslich. Das *Calciumsalz* ist ziemlich leicht löslich. Aus der heifs gesättigten Lösung krystallisirt es in dichten Gruppen strahlig verwachsener, wasserfreier Nadeln. Das *Kaliumsalz* ist sehr leicht löslich, aber gut krystallisirbar. Seine concentrirte Lösung giebt mit Eisenchlorid einen schmutzig violetten Niederschlag, der sich in viel Wasser mit schön rothvioletter Farbe löst. Eisenoxydulsalze geben keine Fällung oder Färbung, Magnesiumsalze desgleichen. Zinksalze geben einen weifsen Niederschlag, welcher sich aus heifsem Wasser in sternförmig gruppirten Krystallblättchen ausscheidet. Aehnlich verhalten sich Cadmium- und Silbersalze. Quecksilberchlorid giebt einen amorphen weifsen, in viel heifsem Wasser löslichen Niederschlag. Mangansalze geben nur bei starker Concentration einen Niederschlag, der sich in der Hitze löst und beim Erkalten grofse blätterige Krystalle bildet. Kupfersalze bewirken eine flockige, apfelgrüne, in viel Wasser lösliche Fällung; beim Kochen der Lösung scheidet sich ein basisches Salz aus. — Die Isooxycuminsäure beginnt bei 235° zu sieden, zersetzt sich aber gröfstentheils in Kohlensäure und ein Phenol. Concentrirte Salzsäure zersetzt sie bei 190° in gleicher Weise. Das so entstehende *m-Propylphenol* siedet bei 228°. Es erstarrt bei starker Ab-

kühlung zu einer faserig-krystallinischen Masse, welche nach Entfernung des flüssig gebliebenen bei 26° schmilzt. In Wasser ist es nur spurenweise löslich, die Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schwach blau. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Beim Bromiren dieses Phenols entstehen nur flüssige Producte. Beim Lösen in Schwefelsäure entsteht eine *Sulfosäure*, deren *Baryumsalz* krystallinische harte Krusten, deren *Natriumsalz* grofse Krystallblätter bildet; die Lösungen dieser Salze werden durch Eisenchlorid violettroth.

J. Züblin (1) hat die von V. Meyer (2) aus Acetessigäther und Diazobenzolnitrat erhaltene Säure, welche Er *Azobenzolacetessigsäure* nennt, eingehender untersucht. Die Salze derselben sind wohlcharakterisirte Verbindungen. Das *Kaliumsalz* $C_{10}H_9N_2O_3K$ entsteht beim Vermischen der alkoholischen Säurelösung mit alkoholischem Kali und bildet, aus heifsem Wasser umkrystallisirt, hellgelbe Blättchen. Das *Silbersalz* $C_{10}H_9N_2O_3Ag$ stellt, durch Fällung erhalten, ein gelbes, wenig lichtempfindliches Pulver dar, das sich beim Erhitzen ohne Verpuffung zersetzt. Das *Baryum-*, *Blei-* und *Kupfersalz* sind ebenfalls gelbe Niederschläge. Der *Aethyläther* $C_{10}H_9N_2O_3 . C_2H_5$ ist in dem rothen Harze enthalten, welches sich bei der Darstellung der Säure abscheidet und wird daraus durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in harten glasglänzenden honiggelben Krystallen oder bei schneller Ausscheidung als canariengelbes Pulver erhalten. Es schmilzt bei 59,5° und wird schon beim Lösen in verdünnter wässeriger Kalilauge verseift. Der letztere Vorgang findet auch bei der Darstellung der Säure statt, bei welcher zuerst der Aethyläther entsteht. Die *p-Azotoluolacetessigsäure* $C_6H_4(CH_3)N_2\text{-}CH\langle{CO\text{-}CH_3 \atop COOH}$ ist nach Bildung und Eigenschaften der vorigen Säure durchaus analog. Sie krystallisirt aus Alkohol in langen orangegelben, lebhaft

(1) Ber. 1878, 1417. — (2) JB. f. 1877, 770.

glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 188 bis 190°. Der *Aethyläther* schmilzt bei 74° und gleicht im Uebrigen dem vorstehenden. — Substituirte Acetessigäther scheinen nicht leicht gemischte Azoverbindungen zu geben.

W. R. Hodgkinson (1) hat die Einwirkung von Natrium auf *Isobuttersäurebenzyläther* untersucht und dieselbe, wie erwartet, der das Natriums auf die Benzyläther normaler Fettsäuren (2) nicht ganz conform gefunden. Man erhält den genannten Aether durch 4 bis 5 tägiges Erhitzen von isobutters. Kali mit Benzylchlorid und Alkohol am Rückflufskühler als stark lichtbrechende, sehr angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 228° (Thermometer ganz im Dampf) und dem spec. Gew. 1,0160 bei 22° gegen Wasser von 17,5°. Natrium wirkt auf den Aether erst bei der Schmelztemperatur des ersteren; die alsdann eintretende heftige Reaction vollzieht sich ohne weitere Erwärmung. Ihre Producte, welche zum Theil nur durch Fractioniren unter vermindertem Druck getrennt werden konnten, sind theils primäre : *Benzyldimethylbenzylacetat*, isobutters. Natron und Wasserstoff,

$$4\begin{array}{l}CH(CH_3)_2\\|\\CO.OCH_2C_6H_5\end{array} + Na_2 = 2\begin{array}{l}CH(CH_3)_2\\|\\COONa\end{array} + 2\begin{array}{l}C(CH_3)_2CH_2.C_6H_5\\|\\CO.OCH_2C_6H_5\end{array} + H_2$$

theils secundäre : Toluol, Benzoësäure und ein Oel $(C_{14}H_{16}O)_n$, für deren Bildung sich noch keine Gleichung aufstellen läfst. Das *Benzyldimethylbenzylacetat* ist eine farblose, stark lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 280 bis 285° bei gewöhnlichem Druck, 200 bis 210° bei 40 mm Druck und dem spec. Gewicht 1,0285 bei 18°. Sie wird von Alkalien aufserordentlich schwierig angegriffen und zwar unter Bildung von Isobuttersäure, Benzoësäure und Toluol. Natrium wirkt darauf beim Schmelzpunkte des Metalles ein, die Producte sind Isobuttersäure, Benzoësäure und das Oel $(C_{14}H_{16}O)_n$, welches unter 40 mm Druck bei etwa 280°, unter gewöhnlichem Druck bei 350 bis 355° siedet.

(1) Chem. Soc. J. 33, 495. — (2) Vgl. diesen Bericht 741.

E. Drechsel und H. Möller (1) stellten in analoger Weise wie den Carbokomensäureäther (2) *Carbogallussäureäther* $C_{12}H_{14}O_7$ dar. Derselbe krystallisirt in weifsen Nädelchen, ist in Alkohol leicht, in Aether schwerer löslich. Er schmilzt bei 116,5° (uncorr.), sowie auch unter kochendem Wasser, in welchem er sich dann löst und beim Erkalten krystallisirt.

J. Hummel (3) machte eine Mittheilung über die durch Oxydation des Phenanthrenchinons entstehende *Diphensäure*. Den *Diphensäureäthyläther* $C_{12}H_8(CO_2C_2H_5)_2$ (4) konnte Er im festen Zustande erhalten. Aus nicht zu concentrirter alkoholischer Lösung krystallisirt derselbe in farblosen Würfeln, zuweilen in den für das Kochsalz charakteristischen Hohlpyramiden. Schmelzpunkt 42°. Durch oxydirende Substanzen wird die Diphensäure entweder nicht verändert, oder gänzlich verbrannt (5). *Dinitrodiphensäure* $C_{12}H_6(NO_2)_2(CO_2H)_2 + H_2O$ wird durch Erwärmen von Diphensäure mit 4 Thl. rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade dargestellt und durch Umkrystallisiren des Baryumsalzes gereinigt. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser in langen glänzenden, schwach gelblichen Nadeln, ist leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem, leicht in Alkohol. Die erst bei 150 bis 160° wasserfrei werdende Säure schmilzt bei 248 bis 249°. Das *Baryumsalz* $C_{14}H_6(NO_2)_2O_4Ba + 6H_2O$ krystallisirt aus heifsem Wasser in langen feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Es ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Durch Zinn und Salzsäure wird die Säure in der Wärme leicht reducirt. Beim Erkalten krystallisirt das *Zinnchlorürdoppelsalz* der *Amidosäure* in quadratischen, an der Luft rasch verwitternden Prismen. Die daraus abgeschiedene *salzs. Diamidodiphensäure* bildet farblose fettglänzende Blättchen, die freie *Diamidodiphensäure* ein weifses, bei 250 bis 251° schmelzendes, in heifsem Wasser und Alkohol fast unlösliches Pulver. Sie ist mit der Säure von Struve (6) identisch.

(1) J. pr. Chem. [2] 17, 164. — (2) Dieser Bericht S. 785. — (3) Ann. Chem. 193, 128. — (4) Ostermeyer, JB. f. 1874, 665. — (5) Vgl. Anschütz und Japp, dieser Bericht S. 670. — (6) JB. f. 1877, 808.

A. Schmitz (1) hat die *Phenylbenzoësäure (Diphenylmonocarbonsäure* (2)) genauer untersucht. Das Diphenylenketon verbindet sich anfangs nur schwierig mit dem schmelzenden Kalihydrat, auf welchem es im geschmolzenen Zustande schwimmt. So lange diefs der Fall ist, mufs die Temperatur sehr niedrig gehalten werden. Hat sich Alles gelöst, so steigert man unter Umrühren die Temperatur, bis die zuerst schwarzbraune Masse eine mattrothe Farbe angenommen hat. Die aus der Schmelze abgeschiedene Phenylbenzoësäure wird durch Umkrystallisiren ihres Baryumsalzes von einer höher (bei 193⁰) schmelzenden Säure gereinigt, welche sich besonders dann bildet, wenn das angewendete Diphenylenketon nicht frei war von dem bei seiner Darstellung sich bildenden rothen Körper. Die Phenylbenzoësäure ist in kaltem Wasser nicht, in heifsem nur schwer löslich, leicht in heifsem Alkohol, aus welchem sie in kleinen wasserhellen Nadeln krystallisirt. Sie schmilzt bei 110 bis 111⁰. Das *Baryumsalz* $(C_{13}H_9O_2)_2Ba + H_2O$ scheidet sich beim Erwärmen seiner Lösungen in Krystallen ab, während sich kalte Lösungen sehr stark concentriren lassen, ohne etwas abzuscheiden. Das einmal ausgeschiedene Salz löst sich beim Erkalten nicht merklich auf. Das *Calciumsalz* $C_{13}H_9O_2)_2Ca + 2 H_2O$ ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt bei geeigneter Concentration in hübschen Gruppen kleiner farbloser Krystalle. Einmal ausgeschieden löst sich das Salz nur sehr schwer in kochendem Wasser, die Lösung giebt aber erst nach der Concentration wieder Krystalle. Das *Kaliumsalz* $C_{13}H_9O_2K + H_2O$ krystallisirt in kleinen wasserhellen Prismen, die in Wasser sehr leicht löslich, in mäfsig concentrirter Kalilauge fast unlöslich sind (3). Das *Silbersalz* $C_{13}H_9O_2Ag$ ist ein weifser flockiger Niederschlag; es läfst sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren und bildet so wasserhelle nadelförmige Krystalle. Der *Phenylbenzoësäureäthyläther* $C_{13}H_9O_2 . C_2H_5$ ist eine farblose dicke, bei 300 bis 305⁰ siedende

(1) Ann. Chem. 193, 120. — (2) Fittig und Ostermeyer, JB. f. 1872, 431. — (3) Dieses Verhalten kann zur Abscheidung der Säure aus der Schmelze benutzt werden.

Flüssigkeit. — *Nitrophenylbenzoësäure* $C_{12}H_8(NO_2)COOH$ entsteht beim Eintragen von Phenylbenzoësäure in kalte rauchende Salpetersäure unter heftiger Reaction. Die durch Wasserzusatz abgeschiedene Säure krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in gut ausgebildeten, bei 221 bis 222° schmelzenden Krystallen, welche nach der Untersuchung von Arzruni dem monosymmetrischen System angehören : a:b:c = 0,5478:1:0,3727, β = 65°30,5′. Beobachtete Flächen m = ∞P(110), c = 0P(001), b = ∞P∞(010), p = —P(111). Die Krystallle sind tafelförmig nach b. Winkel m:b = 63°31′, m:c = 68°13′, p:c = 37°49′. Auf der Fläche b ist eine der Auslöschungsrichtungen unter 42° gegen die Basis c im stumpfen Winkel β geneigt. *Baryumsalz* $[C_{12}H_8(NO_2)O_2]_2Ba$; ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in warzenförmigen Aggregaten. Das *Calciumsalz* $[C_{12}H_8(NO_2)O_2]_2Ca$ gleicht dem Baryumsalz. — Durch Oxydationsmittel wird die Phenylbenzoësäure entweder nicht angegriffen, oder vollständig zerstört. Es befindet sich dieſs Verhalten in Einklang mit ihrer Auffassung als Orthoderivat. Durch schmelzendes Kalihydrat zerfällt sie in Diphenyl und Kohlensäure.

W. Hammerschlag (1) hat die *Anthrachinoncarbonsäure* $C_{14}H_7O_2.COOH$ (2) genauer untersucht, welche Er durch Oxydation des bei der technischen Verarbeitung von Anthracen in gewissen Producten enthaltenen Methylanthracens resp. Methylanthrachinons gewann. Das beste Lösungsmittel für die Säure ist heiſser Eisessig, aus welchem sie in langen dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 280° krystallisirt, die von Anthrachinon kaum zu unterscheiden sind. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie unzersetzt, bei weniger vorsichtigem oder über eine erhitzte Asbestschicht sublimirt zerfällt sie in Kohlensäure und sublimirendes Anthrachinon. Die Anthrachinoncarbonsäure löst sich in essigs. Natron und in oxals. Ammoniak auf und wird aus

(1) Ber. 1878, 82. — (2) O. Weiler, JB. f. 1874, 429; O. Fischer daselbst, 430; C. Liebermann u. G. v. Rath, JB. f. 1875, 607.

ihrer Lösung durch Essigsäure nicht gefällt. — Beim Schmelzen mit Aetznatron geht die Anthrachinoncarbonsäure nicht, wie O. Fischer angiebt, in Anthrachinon über, sondern in *Oxyanthrachinoncarbonsäure* $C_{14}H_6(OH)O_2 . COOH$. Eine Abänderung der gewählten Versuchsbedingungen (6 stündiges Erhitzen mit 6 Thl. Alkali auf 200°) innerhalb ziemlich weiter Grenzen ändert nichts an dem Resultat. Die erhaltene Schmelze hat das Aussehen einer Alizarinschmelze, die aus ihr durch Salzsäure abgeschiedene Oxyanthrachinoncarbonsäure (schöne orangegelbe Flocken) das des Alizarins. Die Säure löst sich jedoch wie die Anthrachinoncarbonsäure in einer neutralen oder sauren Lösung von essigs. Natron oder oxals. Ammoniak vollständig mit braunrother Farbe auf (Unterschied und Trennungsmittel von allen Oxyanthrachinonen). Die Formel der Säure wurde durch die Analyse des *Barytsalzes* bestätigt. Sie unterscheidet sich von den beiden bekannten Oxyanthrachinoncarbonsäuren, der Purpuroxanthincarbonsäure und der Purpurincarbonsäure (Pseudopurpurin) durch die Schwierigkeit, mit welcher sie sowohl beim Erhitzen für sich (sie schmilzt bei 260°) als mit Natronkalk Kohlensäure abspaltet. Sublimirt man sie über erhitztem Asbest, so tritt diese Abspaltung ein, aber gleichzeitig eine Oxydation zu Alizarin durch den Sauerstoff eines Theiles der Substanz, welcher dabei verkohlt. Mit Salpetersäure eingedampft liefert die Oxyanthrachinoncarbonsäure *Phtalsäure*. — Beim Erhitzen von Anthrachinoncarbonsäure mit Schwefelsäure entsteht nicht, wie Liebermann angiebt, Alizarin, sondern eine neue Säure, die *Dioxyanthrachinoncarbonsäure (Alizarincarbonsäure)*, welche sich wie die Monoxysäure in essigs. Natron löst. In Alkohol ist sie ziemlich leicht, in allen übrigen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich. Aus der alkoholischen Lösung wird sie durch Wasser als feines rothes Pulver gefällt, das bei 305° schmilzt.

Reactionen der

Monooxyanthrachinoncarbonsäure:	Dioxyanthrachinoncarbonsäure:
Schmilzt bei 260°.	Schmilzt bei 305°.
Sublimirt in orangegelben Nadeln unter theilweiser Zersetzung.	Sublimirt in rothen Nadeln.

Reactionen der

Monooxyanthrachinoncarbonsäure :	Dioxyanthrachinoncarbonsäure :
Ist in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe löslich.	Ebenso. Der Ton der Farbe ist rother.
Die Lösung in Aetznatron besitzt dieselbe Farbe wie eine Alizarinlösung.	Ebenso. In sehr verdünnter Lösung jedoch rein blau.
In Ammoniak mit derselben Nüance wie Alizarin löslich.	Die Nüance ist blauer.
Baryt- und Kalklacke wie Alizarin.	Ebenso, jedoch ist die Nüance blauer.
Giebt mit Alaunlösung einen rothen Lack.	Ebenso.
Giebt mit Bleizuckerlösung erwärmt einen röthlichbraunen Niederschlag.	Der Niederschlag ist violett.
Färbt Kattunbeizen ähnlich wie Alizarin; die Farben verschwinden beim Seifen.	Ebenso, färbt aber viel schwächer, die Farben verschwinden beim Seifen noch leichter.

Die Dioxyanthrachinoncarbonsäure zerfällt sehr schwer, nur beim Sublimiren über erhitzten Asbest in Kohlensäure und Alizarin. Beim Eindampfen mit Salpetersäure liefert sie *Trimellithsäure*. Betreffs der für die besprochenen Körper aufgestellten Constitutionsformeln verweisen wir auf die Abhandlung.

P. Freda (1) versuchte die Frage, ob die natürliche *Gerbsäure* ein Glycosid sei, durch Gährungsversuche zu entscheiden. Hierzu dienten : 1) eine Lösung von mit einigen Tropfen Essigsäure versetzter käuflicher Gerbsäure; 2) eine mit Kali neutralisirte und dann mit Essigsäure leicht angesäuerte Lösung; 3) Lösungen wie vorstehend bereitet und mit verschiedenen Mengen Glucose versetzt; 4) eine Gerbsäurelösung, welche anhaltend mit Schwefelsäure gekocht, dann mit Marmor neutralisirt, filtrirt, zur Trockne verdunstet und wieder in Wasser aufgenommen war. Diese Lösungen wurden mit frischer Bierhefe versehen und unter die sonstigen Gährungsbedingungen versetzt. In 1) und 2) trat keine Gährung, in 3) und 4) lebhafte Gährung ein.

(1) Gazz. chim. ital. 8, 9; Ber. 1878, 846 (Corresp.). Der wirkliche Sachverhalt ist nur aus dem Original zu ersehen; dasselbe gilt für die zweite Abhandlung Freda's (siehe unten).

Parallelversuche mit Amygdalin und Salicin hatten denselben Erfolg. Freda schliefst hieraus auf die Glycosidnatur der Gerbsäure. H. Schiff (1) bemerkt hierzu, dafs sich aus den Versuchen Freda's überhaupt keine Schlüsse ziehen liefsen (2), hält es aber doch für wahrscheinlich, dafs der in den Galläpfeln enthaltene unveränderte Gerbstoff aus einem sehr leicht zersetzbaren Digallussäureglycosid bestehe. In derselben Abhandlung berichtet Freda über Versuche zur Darstellung von *Digallussäure* aus Gallussäure vermittelst Arsensäure nach Schiff. Er erhielt nach der Entfernung des Arsens durch Schwefelwasserstoff an Stelle der amorphen Digallussäure eine krystallisirte Substanz, welche den Schmelzpunkt und die meisten übrigen Eigenschaften der Gallussäure besafs. Schiff untersuchte ein von Freda dargestelltes Präparat und fand darin aufser Gallussäureäther und vielleicht etwas Pyrogallol Digallussäure, Arsensäure, Gallussäure, Ellagsäure und etwas Schwefelarsen. In einer zweiten Abhandlung theilt Freda (3) mit, dafs Er bei vollständiger Entfernung des Arsens durch Schwefelwasserstoff an Stelle von Digallussäure stets krystallisirte unveränderte Gallussäure erhalten habe. Variationen in dem Mengenverhältnisse zwischen Gallussäure und Arsensäure und in der Concentration der Lösungen, sowie in der Stärke des zur Lösung verwendeten Alkohols sind auf das Resultat ohne Einflufs, ebenso, ob die Ausfällung des Arsens in der Kälte oder in der Wärme ausgeführt wird. Eine amorphe Substanz von den allgemeinen Eigenschaften der Gerbsäure erhielt Er aus einer mit Arsensäure erhitzten wässerigen oder alkoholischen Lösung von Gallussäure durch Ausfällung mit Salzsäure. Dieselbe ist jedoch stets arsenhaltig (etwas über 8 Proc.) und läfst sich auch durch anhaltendes Auswaschen mit verdünnter Salzsäure nicht davon befreien. Schiff (4) findet, dafs der von Freda bestimmte

(1) Gazz. chim. ital. 8, 87; Ber. 1878, 346. — (2) Es scheint, als ob Schiff den Versuch 4. von Freda doch nicht hinreichend berücksichtigt. — (3) Gazz. chim. ital. 8, 363; Ber. 1878, 2033 (Corresp.). — (4) In der citirten Corresp.

Kohlenstoffgehalt dieser Substanz nach Abzug des Arsens als Arsensäure der Formel der Digallussäure entspricht.

W. J. Clark (1) machte eine Mittheilung über *galluss.* und *gerbs. Eisen*, über deren Inhalt die Quelle nichts ersehen läfst. Nur eine schwarze Verbindung wird erwähnt, welche bei der Einwirkung wässeriger Lösungen von Gallussäure auf metallisches Eisen entsteht und eine Formel dafür mitgetheilt mit dem Bemerken, dafs die Kohlenstoffbestimmung um 4 Proc. (!) abwich.

L. Barth und G. Goldschmiedt (2) haben den beim Erhitzen von *Ellagsäure* mit Zinkstaub entstehenden Kohlenwasserstoff (3) als *Fluoren* (Diphenylenmethan) $C_{13}H_{10}$ erkannt. Mit Rücksicht auf die Arbeit von Schmitz (4) sei von den mitgetheilten Eigenschaften hier erwähnt, dafs V. v. Lang die Krystallform des von Barth und Goldschmiedt dargestellten *Dibromfluorens* in Uebereinstimmung fand mit der Beschreibung von Bouchardat (5). Die Ellagsäure hatten Barth und Goldschmiedt aus Dividivischoten nach dem Verfahren von J. Löwe (6) erhalten. Sie gewannen jedoch aus der von dem bräunlichen Absatz von Ellagsäure abgegossenen wässerigen Lösung (welche nach Löwe Ellagengerbsäure enthält) eine noch weit gröfsere Menge Ellagsäure, indem Sie dieselbe zum Syrup abdampften und dann mit heifsem Wasser behandelten, wobei die Ellagsäure ungelöst zurückblieb. Dieselbe wog nach dem erschöpfenden Auswaschen mit heifsem Alkohol fast 1 kg (aus 31 kg Dividivi), während aus der alkoholischen Lösung nur 255 g erhalten waren. Barth und Goldschmiedt bemerken noch, dafs die von Rembold (3) bei Seinen Versuchen verwendete Ellagsäure aus Granatwurzelrinde sich beim Erhitzen mit Zinkstaub ebenso verhält (7).

(1) Chem. News **37**, 216. — (2) Ber. 1878, 846; Wien. Acad. Ber (2. Abth.) **77**, 207. — (3) Rembold, JB. f. 1875, 604. — (4) Dieser Bericht S. 395. — (5) Barbier, JB. f. 1874, 415. — (6) JB. f. 1875, 603, Anm. (4). — (7) Nach einer den Verfassern gemachten Mittheilung von Eitner scheidet sich Ellagsäure aus angesäuerten wässerigen Lösungen verschiedener Gerbstoffe beim Stehen derselben ab.

Die von W. Thörner und Th. Zincke (1) durch Oxydation des bei 41° schmelzenden Acetophenonpinakolins (2) mit chroms. Kali und Schwefelsäure erhaltene *Diphenylmethylessigsäure* $C_{15}H_{14}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5 \diagdown \\ C_6H_5 - C\text{-}COOH \\ CH_3 \diagup \end{matrix}$ krystallisirt aus heifsem verdünntem Alkohol in schönen weifsen, meist farrenkrautartig verzweigten Blättchen, aus reinem Alkohol in durchsichtigen, glänzenden, gut ausgebildeten, würfelförmigen Krystallen. Sie schmilzt bei 173° und sublimirt bei höherer Temperatur. In Benzol, Toluol, Aether, Chloroform, heifsem Alkohol und Eisessig ist sie leicht löslich. Die *Alkalisalze* sind in Wasser sehr leicht löslich. Das *Kaliumsalz* bildet kleine Blättchen. Das *Baryumsalz* $(C_{15}H_{13}O_2)_2Ba + 2H_2O$ ist schwer löslich und scheidet sich beim langsamen Erkalten der heifsen wässerigen Lösung in langen weifsen Nadeln aus. Das *Calciumsalz* $(C_{15}H_{13}O_2)_2Ca + 1^1/_2 H_2O$ gleicht dem Baryumsalz. Das *Silbersalz* $C_{15}H_{13}O_2Ag$ ist ein weifser flockiger Niederschlag, der am Lichte dunkler wird. Der aus demselben dargestellte *Methyläther* ist flüssig. Bei weiterer Oxydation zerfällt die Diphenylmethylessigsäure in Benzophenon, Kohlensäure und Benzoësäure. Sie läfst sich auch durch Oxydation des rohen, zwischen 300 und 325° siedenden Pinakolins erhalten, jedoch entsteht dabei gleichzeitig eine kleine Menge p-Benzoylbenzoësäure (wahrscheinlich aus einem beigemischten Keton $\begin{matrix} C_6H_5\text{-}CH\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$).

A. Oglialoro (3) hat durch 8stündiges Erhitzen von Benzaldehyd (16 Thl.) mit trockenem phenylessigs. Natron (25 Thl. = 1 Mol.) und Essigsäureanhydrid (60 Thl.) auf 150 bis 160° am Rückflufskühler eine *Phenylzimmtsäure* $\begin{matrix} C_6H_5\text{-}CH{=}C\text{-}COOH \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$ erhalten. Das krystallinisch erstarrte Reac-

(1) Ber. 1878, 1992. — (2) Dieser Bericht S. 686. — (3) Gazz. chim. ital. 8, 429.

tionsproduct wurde mit Wasser gekocht, wobei die neue Säure theils in Lösung ging und sich aus der heifs filtrirten Lösung ausschied, theils im Rückstand blieb und aus diesem durch Erwärmen mit Barytwasser ausgezogen wurde. Die Phenylzimmtsäure krystallisirt beim Abkühlen ihrer Lösung in alkoholhaltigem Wasser in sehr feinen langen schneeweifsen Nadeln. Sie ist in kaltem Wasser etwas löslich, reichlicher in warmem, leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 169 bis 170° und erstarrt wenige Grade tiefer krystallinisch. Bei höherer Temperatur ist sie flüchtig. Das *Silbersalz* $C_{15}H_{11}O_2Ag$ und das *Bleisalz* $(C_{15}H_{11}O_2)_2Pb$ sind weifse Niederschläge. Das *Baryumsalz* $(C_{15}H_{11}O_2)_2Ba + 4H_2O$ scheidet sich beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung in weifsen glänzenden Blättchen aus. Der *Aethyläther* ist flüssig. — Die durch Behandlung der Phenylzimmtsäure mit Natriumamalgam erhaltene Phenylhydrozimmtsäure ist identisch mit der *Dibenzylcarboxylsäure*

$$\begin{array}{c} C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array}$$ (1).

Die Differenz (86°) der Schmelzpunkte dieser Säure (84°) und der Phenylzimmtsäure (170°) ist eben so grofs, wie die zwischen Hydrozimmtsäure (47°) und Zimmtsäure (133°). Die Bildung der Phenylzimmtsäure steht in einem gewissen Widerspruch mit den Erfahrungen Perkin's (2), nach denen das angewendete Säureanhydrid und nicht das Salz für den Verlauf Seiner Synthesen entscheidend ist.

S. Cannizzaro und E. Valente (3) geben eine Uebersicht der bereits bekannten nnd der von Ihnen neu dargestellten *Derivate des Santonins*, welche J. Strüver (4) krystallographisch beschreibt. Das Santonin $C_{15}H_{18}O_3$ bildet durch Aufnahme der Elemente des Wassers aufser der zweibasischen *Photosantonsäure* (5) vier einbasische isomere Säuren $C_{15}H_{20}O_4$: die *Santoninsäure*, *Santonsäure*, *Metasantonsäure* und *Parasan-*

(1) Würtz, JB. f. 1870, 682. — (2) JB. f. 1877, 789. — (3) Gazz. chim. ital. 8, 309; Ber. 1878, 2081 (Corresp.). — (4) In den S. 829 angeführten Abhandlungen. — (5) JB. f. 1876, 621.

tonsäure. Am längsten bekannt ist die *Santoninsäure* (1), das erste und unmittelbare Product der Einwirkung der Alkalien auf Santonin, welche sich von den Isomeren hauptsächlich durch die Leichtigkeit unterscheidet, mit der sie sich in Santonin zurückverwandelt. Diefs ist vielleicht der Grund, weshalb ihr Chlorid und ihr Aether bisher nicht erhalten werden konnten. Die Santoninsäure krystallisirt im rhombischen System: a : b : c = 1,6340 : 1 : 1,0446. Flächen : a = $\infty\breve{P}\infty$ (100), b = $\infty\bar{P}\infty$ (010), m = ∞P (110), g = $\breve{P}\infty$ (101), d = $\bar{P}\infty$ (011), o = P (111). Winkel b : d = 43°45′, b : m = 31°28′. Die Krystalle sind tafelartig nach a ausgebildet, vollkommen spaltbar nach b. Die Ebene der optischen Achsen ist parallel a. Die auf (001) normale Mittellinie ist positiv, mit Dispersion $\varrho > v$; 2 H für Roth = 99°33′, für Blau = 96°54′. Die auf (010) normale Mittellinie ist negativ mit Dispersion $\varrho < v$. Mit denselben Resultaten hatte, wie Strüver mittheilt, auch Arzruni die Krystalle der Santoninsäure (ebenso auch der Santonsäure) gemessen. Von den Verbindungen der *Santonsäure* ist das *Natronsalz*, das *Barytsalz* und das *Silbersalz* bereits beschrieben (2), ebenso die *Haloïdanhydride* (3), über deren physikalische Eigenschaften Strüver Folgendes angiebt. *Santonylchlorür* $C_{15}H_{19}O_3Cl$, erhalten durch Einwirkung von Acetylchlorid oder von Phosphortrichlorid auf Santonsäure. Schmelzpunkt 170 bis 171°. Krystallsystem rhombisch : a : b : c = 1,0490 : 1 : 1,2101. Flächen : b = $\infty\bar{P}\infty$ (010), c = 0P (001), m = ∞P (110), g = $\breve{P}\infty$ (101), d = $\bar{P}\infty$ (011), o = P (111). Winkel c : g = 49°5′, m : b = 43°38′. Die Ebene der optischen Achsen ist (100) parallel, die erste Mittellinie ist positiv und normal zu (001), also optisches Schema b a $\underset{+}{c}$. Dispersion $\varrho > v$; 2 H_a für Roth = 72°5′, für Blau = 71°35′. Aufser den Krystallen der

(1) Hesse, JB. f. 1873, 846; vgl. jedoch daselbst Blomstrand. — (2) Cannizzaro und Sestini, JB. f. 1873, 845. — (3) Cannizzaro, JB. f. 1877, 810; ausführl. Atti d. R. Acc. dei Lincei [3] **1**, 1876. Transunti, S. 26 bis 28.

genannten Combination kommen noch solche vor, welche nur b, m und o zeigen, einen ganz anderen Habitus und eine ausgesprochene Tendenz besitzen, geometrisch in das monosymmetrische System überzugehen. Die optischen Eigenschaften sind dieselben. *Santonylbromür* $C_{15}H_{19}O_3Br$. Erhalten durch Erhitzen einer Lösung von Santonsäure in Chloroform mit Phosphortribromid. Schmelzpunkt 145,5°. Krystallsytem asymmetrisch : a : b : c = 1,0348 : 1 : 1,2009. ξ = 77°47,5′, η = 97°1′, ζ = 95°26,5′. Farblose, durchsichtige Kryställchen der Combination o = P′ (111), o′ = ′P (1$\bar{1}$1), o″ = P, (11$\bar{1}$), o‴ = ,P ($\bar{1}\bar{1}$1), b = ∞P̄∞ (010). Winkel o : o″ = 60°33,5′, o′ : o‴ = 63°38′15″, o‴ : o″ = 79°28′45″, o : o‴ = 101°40′, o′ : o″ = 112°35,5′. Die optischen Eigenschaften bestätigten das System. Das *Santonyljodür* $C_{15}H_{19}O_3J$ wird analog dem Bromür erhalten und schmilzt bei 136°. *Santonsäuremethyläther* $C_{15}H_{19}O_4 . CH_3$ (1), nach den verschiedenen Methoden der Aetherbildung mit gleichen Eigenschaften erhalten. Krystallsystem rhombisch: a : b : c = 1,9961 : 1 : 1,8521. Flächen: a = ∞P̆∞ (100), g = P̆∞ (101), k = ½P̆∞ (102), d = P̄∞ (011), o = P (111), u = P̆2 (122). Winkel a : o = 66°13′, d : o = 23°47′. Die Krystalle sind meist tafelförmig nach a und im Sinne der Achse b verlängert. Sehr vollkommen spaltbar nach a. Die Ebene der optischen Achsen ist parallel a, die erste Mittellinie negativ und normal auf (001), also optisches Schema b c a. Dispersion $\rho < v$. Winkel $2V_a$ für Roth = 74°24′, für Grün = 75°21′, für Blau = 76°14′; β (Roth) = 1,5236, β (Grün) = 1,5331. *Santonsäureäthyläther* $C_{15}H_{19}O_4 . C_2H_5$ (2), nach den verschiedenen Methoden mit gleichen Eigenschaften erhalten. Krystallsystem rhombisch : a : b : c = 2,2145 : 1 : 1,4690. Combination : a = ∞P̆∞ (100), m = ∞P (110), g = P̆∞ (101), h = 2P̆∞ (201), d = P̄∞ (011), o = P (111). Winkel a : g = 56°26,5′, a : m = 65°42′. Schöne, wasserhelle, nach a tafelartige Krystalle. Ausgezeichnet muscheliger Bruch. Die

(1) JB. f. 1876, 618. — (2) Daselbst, 619.

Ebene der optischen Achsen ist parallel a, die erste Mittellinie positiv und senkrecht auf (001), also optisches Schema b a c. Dispersion $\rho > v$. Winkel 2 V$_a$ für Roth = 64°6′, für Grün = 62°8′, für Blau = 60°2′. Die Brechungsindices wurden auch an einem natürlichen Prisma direct gemessen (γ = 1,5288 bis 1,5391, β = 1,5334 bis 1,5418). — Die früher beschriebene *Metasantonsäure* (1) entsteht auch, wenn Santonsäure im luftverdünnten Raume destillirt wird. Zwischen 295 und 300° bei 43 bis 52 mm Druck beginnt die Säure zu destilliren; man unterbricht die Operation, sobald das Destillat gelb zu werden beginnt, nimmt Destillat und Rückstand in kohlens. Natron auf, wäscht die alkalische Lösung mit Aether und zersetzt sie durch Salzsäure. Die Krystallform der so erhaltenen Säure ist mit der früher beschriebenen identisch, jedoch zeigen die Krystalle einen sehr verschiedenen Habitus, indem bei den früheren die Flächen (110) und (101) vorherrschen, während hier alle Formen gleichmäfsig entwickelt sind, mit Ausnahme der sehr kleinen und wenig glänzenden Flächen des negativen Tetraëders k ($1\bar{1}\bar{1}$). Auch das bei 127° schmelzende Santonid (siehe weiter unten) liefert bei der Behandlung mit Alkalien Metasantonsäure. Das *Metasantonylchlorür* $C_{15}H_{19}O_3Cl$ wurde theils durch Einwirkung von Acetylchlorid, theils von Phosphorchlorür auf Metasantonsäure dargestellt. Es schmilzt bei 139° und ist in Aether mäfsig löslich. Krystallform rhombisch a : b : c = 0,9330 : 1 : 0,8173. Combination : a = $\infty\bar{P}\infty$ (100), m = ∞P (110), l = $\infty\check{P}2$ (120), d = $\check{P}\infty$ (011). Winkel a : l = 61°48′45″, d : d = 78°31′. Farblose Krystalle, nach a tafelförmig, meist stark nach der c Achse verlängert. Die Ebene der optischen Achsen ist parallel a, die erste Mittellinie ist positiv und normal auf (001), das optische Schema also b a c. Dispersion $\rho > v$. 2 H$_a$ für Roth = 71°45′, für Grün = 71°23′. In den optischen Eigenschaften zeigt sich somit grofse Analogie mit dem Santonyl-

(1) JB. f. 1876, 620; dafs dort angegebene Achsenverhältnifs lautet, für b = 1 umgeschrieben a : b : c = 1,3083 : 1 : 1,2519.

chlorür. *Metasantonsäuremethyläther* $C_{15}H_{19}O_4 . CH_3$. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure bereitet und aus Aether oder warmem Methylalkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 101,5 bis 102,5°. Krystallform monosymmetrisch: a : b : c = 0,7360 : 1 : 0,5695, β = 61°59′40″. Combination a = ∞P∞ (100), c = 0P (001), m = ∞P (110), g′ = +P∞ (10$\bar{1}$). Winkel a : c = 61°59′40″, a : g′ = 70°59′15″, a : m = 33°1′15″. Durchsichtige farblose Krystalle, meist tafelartig nach c, vollkommen spaltbar nach g′. Die Ebenen der optischen Achsen sind normal zur Symmetrieebene (010). Die auf (010) normale Mittellinie ist positiv mit gekreuzter Dispersion; 2H für Roth = 96°45′. Die in der Symmetrieebene gelegenen Mittellinien bilden (im weifsen Licht) etwa 30° mit einer Normalen auf a und etwa 32° mit einer Normalen auf c und sind negativ mit horizontaler Dispersion; 2H für Roth = 96°30′. — Die *Parasantonsäure* $C_{15}H_{20}O_4$ wird aus dem bei 110° schmelzenden Parasantonid (siehe unten) durch Kochen mit Natronlauge oder Auflösen in warmer verdünnter Salzsäure erhalten. Sie ist in Aether und Wasser mäfsig löslich, in warmem mehr als in kaltem und krystallisirt aus Wasser in grofsen Krystallen, aus Aether in kleinen wohl ausgebildeten Krystallen. Dieselben gehören dem rhombischen System (mit geneigtflächiger Hemiëdrie ?) an : a : b : c = 0,4273 : 1 : 0,4353. Beobachtete Formen a = ∞$\bar{P}$∞ (100), b = ∞$\breve{P}$∞ (010), m = ∞P (110), l = ∞$\breve{P}$2 (120), d = $\breve{P}$∞ (011), u = $-\frac{\breve{P}2}{2}$ (x? 1$\bar{2}\bar{2}$). Winkel : d : d = 47°2′50″, d : b = 66°28′35″. Tafelförmig nach b. Aufser dieser Combination kommen stark verlängerte (im Sinne [100]), fast nadelförmige Krystalle vor, welche nur a und d zeigen. Ausgezeichnet spaltbar parallel a. Die Ebene der optischen Achsen ist parallel a, die erste Mittellinie ist negativ und normal auf (001), sodafs das optische Schema b c $\underline{a}$. Dispersion sehr schwach $\rho > v$. Winkel $2H_a$ = 94°35′ (Roth) und 94°23′ (Blau), $2H_o$ = 98°36′ (Roth) und 98°46′ (Blau). Die Parasantonsäure ist eine starke Säure. Ihre Salze sind im Allgemeinen in Wasser und auch in Alkohol sehr löslich. Das

Natronsalz scheidet sich aus seiner wässerigen Lösung auf Zusatz von Natronhydrat in glänzenden Blättchen aus. Das *Barytsalz* $(C_{15}H_{19}O_4)_2Ba$ (bei 130°) krystallisirt aus Wasser in sehr feinen Nadeln. Der *Methyläther* $C_{15}H_{19}O_4 . CH_3$ wird vermittelst Methylalkohol und Chlorwasserstoff erhalten und bildet harte, bei 183 bis 184° schmelzende Prismen, welche sich in kaltem Alkohol und Aether nur wenig lösen. Krystallsystem rhombisch: a : b : c = 0,6031 : 1 : 1,5481. Flächen c = 0P (001), g = $\bar{P}\infty$ (101), q = $^1/_2\check{P}\infty$ (012), aufserdem ein parallel der a-Achse stark gestreiftes Doma (011 ?). Winkel g : g = 42°34', g : c = 68°43'. Die Krystalle sind in der Ausbildung denen des Aethyläthers gleich (siehe unten). Spaltbarkeit parallel c. Die Ebene der optischen Achsen ist parallel (100), die erste Mittellinie ist negativ und auf c senkrecht, also das optische Schema b c *a*. Dispersion sehr stark $\rho < v$. $2E_a$ = 58°25' (Roth) und 64°5' (Blau). Der *Aethyläther* $C_{15}H_{19}O_4 . C_2H_5$ schmilzt bei 172°, ist in Aether wenig löslich, in warmem Alkohol mehr als in kaltem, etwas löslich in siedendem Wasser, woraus er in Nadeln krystallisirt. Krystallsystem rhombisch: a : b : c = 0,6267 : 1 : 1,6995. Combination: c = 0P (001), g = $\bar{P}\infty$ (101), d = $\check{P}\infty$ (011), q = $^1/_2\check{P}\infty$ (012). Winkel g : g = 40°29', g : c = 69°45,5'. Kleine, nach der Achse a prismatische, wasserhelle, stark glänzende Krystalle. d und q sind stark gestreift im Sinne der Achse a. Spaltbar parallel (001). Die Ebene der optischen Achsen ist parallel (100), die erste Mittellinie ist negativ und normal zu (001), also optisches Schema b c *a*. Dispersion sehr stark $\rho < v$. $2E_a$ für Roth = 35°35', für Blau = 44°15'. Mit Phosphorchlorür, Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid behandelt giebt die Parasantonsäure dasselbe Parasantonid, aus welchem es auch entsteht. — Cannizzaro und Valente erhielten zwei Isomere des Santonins durch mehrstündiges Kochen von Santonsäure mit Eisessig. Wird nach dem Abdestilliren der Essigsäure der Rückstand auf 180° erhitzt, so entsteht (aber immer nur in kleiner Menge) das bei 127° schmelzende *Santonid*, erhitzt man aber auf 260°, so entsteht das bei 110° schmelzende *Parasantonid*. Man trennt sie von

unveränderter Santonsäure durch Behandlung des Rückstandes mit Sodalösung und Aether, wobei die Santonsäure in die alkalische, die Santonide in die ätherische Lösung gehen. Beide werden weder durch Acetanhydrid noch durch Chlorphosphor angegriffen. Beide sind linksdrehend, das Santonid stärker als das Parasantonid. Mit Kalilauge gekocht liefert das Santonid Metasantonsäure, das Parasantonid Parasantonsäure. Das *Santonid* krystallisirt nach Strüver im rhombischen System: a : b : c = 0,6524 : 1 : 1,0935. Combination b = ∞P̌∞ (010), c = 0P (001), m = ∞P (110), g = P̄∞ (101), d = P̌∞ (011), o = P (111). Winkel c : g = 59°10′46″, c : d = 47°33′30″. Spaltbarkeit vollkommen nach b. Die Ebene der optischen Achsen ist (100) parallel, die erste Mittellinie ist positiv und senkrecht auf c, das optische Schema also b a c. Dispersion deutlich $\rho < v$. $2H_a$ = 70°28′ (Roth), 72°19′ (Blau); $2H_o$ = 121°50′ (Roth), 120°46′ (Blau). *Parasantonid.* Krystallsystem rhombisch: a : b : c = 0,8116 : 1 : 0,9633. Wasserhelle Krystalle mit ausgezeichneten Flächen. Combination: c = 0P (001), m = ∞P (110), d = P̌∞ (011), f = 2P̌∞ (021), h = 2P̄∞ (201), o = P (111), s = 2P (221), t = ²/₃P (223). Winkel c : d = 43°55′45′, c : h = 67°9′20″. Nicht spaltbar. Die Ebene der optischen Achsen ist parallel (100); die erste Mitellinie ist negativ und normal auf (001). Dispersion schwach, $\rho > v$. Optisches Schema b c *a*. An einer Platte nach c wurde gefunden $2E_a$ = 59°25′ (Roth), $2H_a$ = 40°30′ (Roth), 39°30′ (Blau). — In derselben Beziehung wie das Parasantonid zur Parasantonsäure steht zur Hydrosantonsäure das *Hydrosantonid* $C_{15}H_{20}O_3$. Man erhält dasselbe aus der Hydrosantonsäure in geringer Menge, wenn man diese einige Zeit mit Eisessig kocht, reichlicher wenn man sie mit 4 Thl. Eisessig längere Zeit auf 140 bis 150° erhitzt, die Essigsäure unter niederem Druck abdestillirt und den Rückstand mit Natriumcarbonatlösung und Aether behandelt. Es entsteht auch durch Erwärmen einer Mischung von Hydrosantonsäure und Acetanhydrid. Das Hydrosantonid schmilzt bei 155 bis 156°. Mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid erwärmt

giebt es das früher (1) beschriebene Acetylhydrosantonid, mit alkoholischer Kalilauge Hydrosantonsäure. Das Hydrosantonid krystallisirt im rhombischen System, geneigtflächig-hemiëdrisch : a : b : c = 1,1893 : 1 : 0,7272. Schöne wasserhelle glänzende Krystalle, nach b prismatisch verlängert. Combination: b = ∞P̆∞ (010), m = ∞P (110), g = P̄∞ (101), b′ = $-\frac{P}{2}$ (ϰ 1̄1̄1̄). Winkel m : b = 40°3,5′, m : m = 99°53′. Ebene der optischen Achsen parallel (100), erste Mittellinie positiv und senkrecht auf (001). Optisches Schema b a c (c +). Dispersion $\varrho > v$. Winkel $2V_a$ = 55°50′ (Roth), 54°52′ (Blau). β = 1,5585 (Roth), 1,5616 Blau.

S. Cannizzaro und Carnelutti (2) erhielten durch anhaltendes Kochen von *Santonsäure* mit Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und rothem Phosphor zwei weitere *Isomere des Santonins* $C_{15}H_{18}O_3$. Das eine, bereits an *Metasantonin* beschrieben (3), krystallisirt aus Aether in langen, biegsamen, bei 160,5° schmelzenden Nadeln, das andere in harten, bei 136° schmelzenden Prismen. Sie werden aus dem Reactionsproduct erhalten, indem man dasselbe zuerst mit Wasserdampf destillirt, dann vom Phosphor abfiltrirt, concentrirt, mit Soda neutralisirt und die entstehende Fällung aus heifsem Wasser, dann langsam aus Aether umkrystallisirt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mechanisch getrennt und jede Abart für sich aus Aether umkrystallisirt. Die Untersuchung der Krystalle von J. Strüver (4) ergab: 1. *Metasantonin vom Schmelzpunkt 160,5°*. System rhombisch, geneigtflächig = hemiëdrisch : a : b : c = 0,4883 : 1 : 1,4910. Flächen: c = 0P (001), g = P̄∞ (101), k = ⅓P̄∞ (103), d = P̆∞ (011), f = 2P̆∞ (021), g = ⅔P̆∞ (023), u = −2P̆2 (ϰ 1̄21̄). Winkel c : g = 71°52′,

(1) JB. f. 1876, 620. — (2) Gazz. chim. ital. 8, 318; Ber. 1878, 2031 (Corresp.). — (3) JB. f. 1874, 898. — (4) In der im folgenden Artikel citirten Abhandlung.

c : d = 56°9′. Kleine wasserhelle Krystalle, tafelförmig nach c. Sehr vollkommen spaltbar parallel c. Die Ebene der optischen Achsen ist parallel (100), die erste Mittellinie ist positiv und normal auf c, das optische Schema ist also b a $\underset{+}{c}$. Doppelbrechung sehr energisch, Dispersion schwach, $\rho < v$. 2 H_a für Roth = 115°40′, für Blau = 116°10′. 2. *Metasantonin vom Schmelzpunkt 136°*. System monosymmetrisch: a : b : c = 0,8050 : 1 : 0,9470, β = 66°23′45″. Flächen a = ∞P∞ (100), c = 0P (001), m = ∞P (110), l = ∞P2 (120), o = −P (11$\bar{1}$), u = P2 (12$\bar{2}$), g = −P∞ (10$\bar{1}$). Winkel a : c = 66°23′45″, a : o = 58°24′45″, c : o = 110°55′. Die Krystalle sind tafelförmig nach c und zugleich in der Richtung der Achse b verlängert; im Sinne dieser Achse zeigt sich constant ein eigenthümlicher Hemimorphismus. Spaltbarkeit vollkommen nach c. Die Ebene der optischen Achsen ist bei gewöhnlicher Temperatur für Roth und Grün der Symmetrieebene parallel, für Blau auf derselben senkrecht. Die erste Mittellinie ist negativ und macht mit einer Normalen auf c einen Winkel von 4°30′, gegen die Achse +c. Der Winkel der optischen Achsen ist etwas schwankend. — Beide Metasantonine besitzen gleiche rechtsdrehende Kraft. Sie lösen sich ohne Veränderung in concentrirten Säuren, auch in Salpetersäure. Von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid und Chlorphosphor werden sie nicht verändert. Das bei 160,5° schmelzende giebt ein Monobromderivat, welches seideglänzende, bei 212° schmelzende Nadeln bildet, das bei 136° schmelzende ein Monobromderivat in kleinen Krystallen vom Schmelzpunkt 114°.

J. Strüver (1) hat eine weitere (2) Reihe von *Derivaten* des *Santonins* krystallographisch untersucht. Die Resultate dieser Untersuchung sind bereits in den beiden vorhergehenden Artikeln enthalten. In der deutschen Publication, welche auch die früher beschriebenen Derivate umfaſst, ist das Verhältniſs der

(1) Gazz. chim. ital. 9, 320; Zeitschr. Kryst. 2, 588. — (2) JB. f. 1876, 617.

Achsen auf b = 1 bezogen, welcher Berechnung, als der gebräuchlicheren, wir oben gefolgt sind. Was die Orientirung der Krystalle betrifft, so wurden sämmtliche zum rhombischen System gehörende so gestellt, dafs die erste optische Mittellinie der Verticalachse c, die zweite Mittellinie der von links nach rechts gehenden Horizontalachse b, die mittlere optische Elasticitätsachse der dem Beobachter zugewandten Horizontalachse a parallel zu liegen kommt. Die Achse a ist dann bald Makro bald Mikrodiagonale. Das ebenfalls rhombisch krystallisirende *Santonin* hat bei dieser Stellung das Achsenverhältnifs a : b : c = 1,5228 : 1 : 2,4751. Spaltbarkeit deutlich nach (001) = 0 P. Optische Formel b a $\underset{+}{c}$. Dispersion $\rho < v$. 2 E für Roth = 38°30′, für Gelb = 42°13′, für Grün = 47°46′, für Blau = 50°37′. — Bezüglich der Betrachtungen von Strüver über die Beziehungen zwischen den beschriebenen Krystallformen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

E. Paternò (1) hat von der aus *Zeora sordida* erhaltenen *Usninsäure* (2) die Kalisalze dargestellt und dieselben im Verhalten und Zusammensetzung mit den Kalisalzen übereinstimmend gefunden, welche Hesse (3) von der aus *Usnea barbata* dargestellten *Carbonusninsäure* erhalten hatte. Er folgert hieraus die Identität beider Säuren, schliefst sich jedoch nicht der Auffassung von Hesse an, sondern betrachtet die Usninsäure $C_{18}H_{16}O_7$ als ein Anhydrid und schreibt den Kalisalzen die Formeln $C_{18}H_{17}KO_8 + H_2O$ und $C_{18}H_{17}KO_8 + 3 H_2O$ zu. Hiermit befinden sich auch in Uebereinstimmung die Analyse des Natriumsalzes von Stenhouse und des Kupfersalzes von Knop. Eine Probe der von H. Salkowski (4) aus *Usnea florida* dargestellten Usninsäure erlaubte darzuthun, dafs dieselbe in Krystallform (siehe den folgenden Artikel) und im Verhalten gegen Anilin und Alkohol mit der Säure aus *Zeora sordida* übereinstimmt. Paternò betrachtet demnach die Iden-

(1) Gazz. chim. ital. 8, 225; Ber. 1878, 1859 (Corresp.). — (2) JB. f. 1875, 612. — (3) JB. f. 1877, 811. — (4) JB. f. 1875, 610.

tität aller drei Säuren als erwiesen. Die von Hesse beschriebene *Usnetinsäure* ist Paternò geneigt nach ihrem Schmelzpunkt, Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften für identisch mit Seiner *Decarbusninsäure* zu halten.

G. Strüver (1) hat die von Paternò aus *Zeora sordida* dargestellte *Usninsäure* krystallographisch untersucht. System trimetrisch. a : b : c = 0,9322 : 1 : 7941. Beobachtete Formen: ∞P$\breve{\infty}$ (010), ∞P (110), P$\breve{\infty}$ (011), ½P$\breve{\infty}$ (012), ½P ($\bar{1}$12), ½P$\bar{\infty}$ (102). Winkel (010) : (110) = 47⁰0,5′, (010) : (011) = 51⁰33′. Die Ebene der optischen Achsen ist parallel (100), die spitze Bissectrix senkrecht auf (001). Dispersion $\rho < v$. Winkel der optischen Achsen für Roth in Oel = 84⁰10′. Die vergleichende Untersuchung der Säure aus *Usnea florida* (vgl. den vorhergehenden Artikel) ergab dieselbe Krystallform, bis auf das Fehlen der Fläche ½P$\breve{\infty}$ (012). Auch der Habitus der Krystalle ist derselbe. Dieselben sind stark verlängert nach der c Achse, die Prismenflächen [nicht jedoch (010)] sind parallel dieser Achse stark gestreift. Die Endflächen sind (wie die Figuren darthun) so ungleich entwickelt, dafs das System nicht leicht zu erkennen ist.

M. Jaffe (2) bestätigte die Formel der *Ornithursäure* (3) durch die Analyse des Calcium- und Baryumsalzes. *Ornithurs. Calcium* $(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2Ca$ fällt beim Kochen eines Gemisches von ornithurs. Ammoniak und Chlorcalcium als farblose krystallinische Masse aus, welche in kaltem und heifsem Wasser äufserst schwer, in Alkohol und Aether nicht löslich ist. *Ornithurs. Baryum* $(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2Ba$ verhält sich durchaus anders. Es ist in Wasser und Alkohol äufserst leicht, in Aether nicht löslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in Flocken niedergeschlagen. Das über Schwefelsäure völlig getrocknete Salz bildet ein weifses Pulver, welches sich auch bei 150⁰ nicht verändert; so lange es aber eine Spur Feuchtigkeit enthält, zerfliefst es an der Luft

(1) Gazz. chim. ital. 8, 361. — (2) Ber. 1878, 406. — (3) JB. f. 1877, 978.

und trocknet dann zu einer hornartigen Masse ein. Kocht man Ornithursäure mit Salzsäure nur bis zu erfolgter Auflösung, so zerfällt sie in *Benzoësäure* und *Monobenzoylornithin* $C_{12}H_{16}N_2O_3 = C_5H_{11}N_2O_2 . C_7H_5O$ (*Ornithin* nennt Jaffe die Base $C_5H_{12}N_2O_2$) :

$$C_{19}H_{20}N_2O_4 + H_2O = C_{12}H_{16}N_2O_3 + C_7H_6O_2.$$

Das Monobenzoylornithin wird isolirt, indem man nach Entfernung der auskrystallisirten Benzoësäure die salzs. Flüssigkeit unter Zusatz von Wasser wiederholt abdampft, den Rückstand in wenig Wasser löst, mit Kohle entfärbt und mit Ammoniak neutralisirt; hierbei scheidet es sich als weiche Krystallmasse aus. Aus Wasser umkrystallisirt bildet es zarte farblose, sehr zerbrechliche Nadeln, welche bei 225 bis 230° schmelzen, sich in Wasser leicht, in Alkohol kaum, in Aether nicht lösen. Es giebt mit Mineralsäuren leicht lösliche Salze, aus deren concentrirter Lösung es durch Neutralisiren oder Zusatz von essigs. Alkalien gefällt wird; in überschüssigem Alkali löst es sich wieder auf. Bei längerem Kochen mit Salzsäure zerfällt das Monobenzoylornithin in Benzoësäure und Ornithin. Von Salzen der letzteren Base ist noch das *Ornithinnitrat* $C_5H_{12}N_2O_2, HNO_3$ beschrieben, welches schöne breite farblose Krystallblättchen bildet. Ein mehr als 1 Mol. HNO_3 enthaltendes Salz wird als syrupöse, schwer krystallisirende Masse erhalten.

C. Böttinger (1) hat Seine (2) Untersuchung über *Anilbrenztraubensäure* fortgesetzt. Die reine Säure zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich, indem ihre hellgelbe Farbe in ein schmutziges Braun übergeht. Die frisch bereitete Säure löst sich mit Hinterlassung von wenig Harz sehr leicht in kaltem Wasser. In dieser Lösung erleidet sie aber rasch Zersetzung, denn sie läſst sich nicht mehr in unverändertem Zustande daraus abscheiden. Wird die wässerige Lösung bei wenig erhöhter Temperatur concentrirt, so bleibt ein intensiv gelb gefärbter Syrup zurück, welcher beim Umrühren zu einem weiſsen Kry-

(1) Ann. Chem. 191, 321. — (2) JB. f. 1877, 702.

stallbrei gesteht. Die weifse Masse läfst sich von dem anhaftenden gelben Harz nicht befreien; in kaltem Wasser löst sie sich langsam unter Kohlensäureentwicklung (1). Beim Kochen färbt sich die wässerige Lösung der Anilbrenztraubensäure gelb, es entweichen grofse Mengen Kohlensäure und Anilin. Aus der erhaltenen, noch mit Thierkohle gekochten Lösung scheidet sich beim Erkalten *Aniluvitoninsäure* $C_{20}H_{18}N_2O_4$ (2) als ein weifser pulveriger Körper ab, welcher noch nicht vollkommen rein ist. Er löst sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Aus der heifsen wässerigen Lösung scheiden sich beim Erkalten theils Nadeln, theils ein weifses Pulver ab, welche Körper aber die gleiche Zusammensetzung haben. Die Substanz löst sich leicht in verdünnten, namentlich warmen Säuren unter Bildung entsprechender Salze. Aus der Lösung des salzs. Salzes fällt Wasser nach einiger Zeit glänzende salzsäurefreie Blättchen, welche bei 241 bis 242° schmelzen. Der Körper sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in kleinen Nädelchen, während der gröfste Theil verkohlt; die Nädelchen bräunen sich gegen 220° und schmelzen bei 240°. Die Aniluvitoninsäure wird auch erhalten durch anhaltendes Kochen einer wässerigen Lösung von Brenztraubensäure mit etwas mehr als 1 Mol. Anilin. Man dampft darauf mit Salzsäure ein, löst den syrupösen Rückstand in ziemlich viel Wasser, filtrirt von einem sich ausscheidenden Harz (welches aus salzs. Anilin, salzs. Aniluvitoninsäure und dem salzs. Salz einer dritten Substanz besteht) und überläfst das concentrirte Filtrat der Krystallisation. Die so erhaltene *salzs. Aniluvitoninsäure* ($C_{20}H_{20}N_2O_5$, 2 HCl oder bei 100° getrocknet $C_{20}H_{18}N_2O_4 + 1\,^1/_2\,HCl$) bildet lange spröde farblose Nadeln. Das Salz löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, schwieriger in concentrirter. Es löst sich auch erheblich

(1) Ob die „weifse Masse" mit dem weiter unten beschriebenen weifsen pulverigen Körper identisch ist, ist aus der kaum verständlichen Abhandlung nicht zu ersehen. — (2) Diese Formel gilt für die im Exsiccator getrocknete Substanz; bei 110° getrocknet enthält sie ungefähr 2 Proc. Kohlenstoff mehr und weniger Wasserstoff.

in warmem Alkohol. Durch Wasser wird es zersetzt unter Ausscheidung von Aniluvitoninsäure. Eine alkoholische Lösung des Salzes, mit Platinchlorid versetzt, scheidet nach einiger Zeit compacte Krystalle (Tetraëder?) eines Doppelsalzes $C_{20}H_{20}N_2O_4$, $2HCl$, $PtCl_4$ aus. *Aniluvitonins. Baryum* $C_{20}H_{18}BaN_2O_5$ löst sich schwer in kaltem und auch in heifsem Wasser. Es krystallisirt in Nadeln oder compacten Krystallen. *Aniluvitonins. Silber* $C_{20}H_{16}Ag_2N_2O_4$ ist ein weifses krystallinisches Pulver, das sich leicht in Ammoniak und in Salpetersäure löst. Die Aniluvitoninsäure wird durch Zink und Salzsäure leicht reducirt; die Producte sind Anilin und das salzs. Salz eines eigenthümlichen Körpers.

G. Bruylants (1) weist aus Veranlassung einer Bemerkung von Ciamician (2) auf Seine (3) ausführliche Abhandlung hin, in welcher Er zeige, dafs sowohl bei der trockenen Destillation des *pimars. Calciums*, als auch eines Gemenges von Colophonium und gelöschtem Kalk aufser den Verbindungen der Fettreihe, Aethylen, Propylen, Amylen, Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, auch aromatische Kohlenwasserstoffe, Toluol, Dimethylbenzol, Methyläthylbenzol, Tereben und Ditereben, erhalten werden und knüpft daran Betrachtungen über die Constitutionsformel der *Pimarsäure*.

Nach J. Picard (4) ist die *Cantharsäure* (5) wahrscheinlich das lactidartige Anhydrid der *Diacantharsäure*, einer noch unbekannten dreiatomigen zweibasischen Säure :

$$H_4 . C_6H_4 \left< \begin{matrix} CH \left< \begin{matrix} CO_2H \\ | \\ CO \end{matrix} \right. \\ | \\ CH_2\text{-}O \end{matrix} \right. .$$

Aus wässeriger Lösung krystallisirt sie in orthorhombischen Combinationen (beobachtete Formen : $\infty P = 107^0$, $0P : \bar{P}\infty = 121^0 30'$, $0P : \infty P = 90^0$. $a : b : c = 1,62 : 1 : 0,74$). Das

(1) Ber. 1878, 447. — (2) Dieser Bericht, Pflanzenchemie. — (3) Bull. Acad. de Belgique [2] **41**, Nr. 3 und [2] **42**, Nr. 8. 1876; JB. f. 1876, 911. — (4) Ber. 1878, 2120. — (5) JB. f. 1877, 800.

canthars. *Kupfer* $C_{20}H_{22}O_8Cu$ bildet blaue, schwer lösliche Nadeln; unter verschiedenen Verhältnissen wurde immer ein und dasselbe *Kaliumsalz* $C_{10}H_{11}O_4K$ erhalten, welches in feinen Nadeln krystallisirt. Der *Aethyläther* siedet bei ca. 300°. *Baryumcantharat* liefert beim Erhitzen auf ungefähr 400° Kohlensäure, wenig Kohlenoxyd, Xylol und *Cantharen* C_8H_{12} als flüchtige Producte; im Rückstand befand sich wahrscheinlich Buttersäure neben einer *Xylilsäure* (Schmelzpunkt ungefähr 140°). Die Ausbeute an Cantharen ist eine bessere, wenn man Cantharsäure mit überschüssigem Aetzkalk erhitzt (in Schwefeldampf). Cantharen siedet bei 135 bis 138°; es absorbirt Sauerstoff aus der Luft (7,2 Proc. seines Gewichts) und in ätherischer Lösung verbindet es sich mit Salzsäuregas zu einer campherartigen Körper.

J. Schreder (1) erhielt durch 2 bis 3 stündiges Erhitzen von Trimellithsäureanhydrid mit der berechneten Menge Resorcin auf 200° im Wasserstoffstrome *Fluoresceïncarbonsäure* :

$$C_6H_3(COOH)\left\langle\begin{matrix}CO{-}C_6H_3(OH)\\CO{-}C_6H_3(OH)\end{matrix}\right\rangle O.$$

Das Reactionsproduct wird mit Wasser wiederholt ausgekocht, dann in Alkohol gelöst, durch partielle Fällung mit Wasser ein theerartiges Nebenproduct entfernt, die davon abgegossene Flüssigkeit auf dem Wasserbade vom gröfsten Theil des Alkohols befreit und nun mit Wasser vollständig gefällt. Die Fluoresceïncarbonsäure ist, so dargestellt, ein licht ockergelbes amorphes Pulver. In siedendem Wasser und Eisessig ist sie sehr schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Beim Kochen mit in Wasser aufgeschlämmtem Baryumcarbonat oder Calciumcarbonat entstehen blutrothe Lösungen, welche nicht krystallisiren und aus denen durch Alkohol ein *Baryumsalz* $(C_{21}H_9O_7)_2Ba_3$ resp. *Calciumsalz* $(C_{21}H_9O_7)_2Ba_3$ als schön orangerothe amorphe Pulver gefällt werden. Es werden also, wie aus der Formel

(1) Ber. 1878, 1340; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 224.

hervorgeht, auch die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen durch Metall ersetzt. — Ebenso verhält sich, wie Schreder fand, das *Fluoresceïn*, welche diese Salze sogar noch leichter bildet. Das *Fluoresceïnbaryum*, auf analoge Art dargestellt, bildet ein carmoisinrothes Pulver, aus welchem durch Umkrystallisiren mittelst Wasser schöne, drusenförmig vereinigte blätterige Krystalle $C_{20}H_{10}BaO_5 + 9\,H_2O$ erhalten werden. Das *Fluoresceïncalcium* scheidet sich direct aus der concentrirten wässerigen Lösung in feinen rothbraunen, grün schillernden Nädelchen von der Formel $C_{20}H_{10}CaO_5 + 4\,H_2O$ aus, welche sich in Wasser schwer lösen. — *Acetylfluoresceïncarbonsäure* $C_{25}H_{16}O_9$ wurde durch Kochen von Fluoresceïncarbonsäure mit 5 Thl. Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler erhalten und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in hellgelben Flocken gefällt. *Dibromfluoresceïncarbonsäure* $C_{21}H_{10}Br_2O_7$ entsteht beim Zusatz von 2 Mol. Brom zu der in 5 Thl. Eisessig vertheilten Fluoresceïncarbonsäure und scheidet sich aus der sich bildenden braunrothen Flüssigkeit alsbald in ziegelrothen Krystallnadeln aus, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig gereinigt werden. Sie löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. *Tetrabromfluoresceïncarbonsäure* $C_{21}H_8Br_4O_7$ wird ebenso unter Anwendung von 4 Mol. Brom erhalten, krystallisirt jedoch nicht aus der essigs. Lösung und wird daraus durch Wasser als dunkelorangerothes amorphes Pulver gefällt, welches sich mit Alkalien genau wie Eosin färbt. Das *Kaliumsalz* $C_{21}H_5Br_4K_3O_7$ wurde aus der Lösung in Kalilauge durch Alkoholzusatz in cantharidenartig glänzenden Nadeln abgeschieden. Es färbt Zeuge wie Eosinkalium. — Durch Natriumamalgam wird die alkalische Lösung der Fluoresceïncarbonsäure entfärbt, doch konnten bestimmte Producte nicht erhalten werden.

Sulfosäuren der Fettreihe.

Nach S. Pagliani (1) wirken *schweflige Säure* und *Aethylalkohol* bei höherer Temperatur unter Bildung von Schwefel, *Mercaptan*, *Aethylschwefelsäure*, Aethyläther und Schwefelsäure auf einander ein (2). Mit wachsendem Kohlenstoffgehalt werden die Alkohole weniger leicht von schwefliger Säure angegriffen (erst bei 200°), doch verhalten sich *Butylalkohol*, *Isobutylalkohol* und *Isamylalkohol* dem Aethylalkohol ähnlich. Das *Drehungsvermögen* des mit schwefliger Säure auf 210° erhitzten *Amylalkohols* zeigte sich unverändert.

Stempnewsky (3) erhielt durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Silbersalze der betreffenden Säuren *Schwefelsäureäthylester* und *Isäthionsäureäthylester*, die beide von den Mazurowska'schen Estern (4) verschieden sind.

Nach H. Köhler (5) spaltet sich *Baryumäthylsulfat* beim Erhitzen mit *Ammoniumcarbonat*, vorzüglich nach Zusatz von Baryumoxyd, in schweflige Säure, *Mercaptan*, Ammoniak, äthylirte Ammoniake und in Sumpfgas. — Bei 80 bis 100° werden *Kaliumäthylsulfat* und *Baryumäthylsulfat* durch Salzsäuregas vollständig, zersetzt, während bei niederer Temperatur (25°) letzterem nur das Krystallwasser entzogen wird; die Zersetzungsproducte bestehen aus Chloräthyl, Kaliumdisulfat oder Baryumsulfat und Schwefelsäure.

Entgegen den Angaben von Löwig und Weidmann (6) und von Kopp (7) wird nach C. Pauly und R. Otto (8) bei Einwirkung von *Kalilauge* auf *Aethyldisulfoxyd* in wässeriger Lösung weder Aether noch Alkohol gebildet, sondern es entstehen nur *Aethyldisulfid*, *Aethylsulfonsäure* und *Aethylsulfinsäure* :

$$2\,(C_2H_5)_2S_2O_2 + H_2O = (C_2H_5)_2S_2 + C_2H_6SO_3 + C_2H_6SO_2.$$

(1) Ber. 1878, 155 (Corresp.). — (2) JB. f. 1866, 498. — (3) Ber. 1878, 514 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 29, 373 (Corresp.). — (4) JB. f. 1876, 330. — (5) Ber. 1878, 1926, 1929. — (6) Ann. Phys. 49, 323. — (7) Ann. Chem. Pharm. 35, 348. — (8) Ber. 1878, 2073.

Aethyldisulfoxyd verhält sich hiernach den aromatischen Disulfoxyden ganz analog und ist gleichfalls als Thioäther $\left.\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$ aufzufassen (1). Dem entspricht auch, dafs es durch Zinkstaub bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol ganz glatt in die Zinkverbindungen von Aethylsulfhydrat und Aethylsulfinsäure übergeführt wird :

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S + Zn_2 = (C_2H_5S)_2Zn + (C_2H_5SO_2)_2Zn.$$

Nach J. Guareschi (2) wird das *Thialdin* (3) in verdünnter Lösung durch Kaliumpermanganat neben Schwefelsäure und Essigsäure zu einer isomeren *Aethylendisulfosäure* $C_2H_4S_2O_6H_2$ (4) oxydirt. Diese bildet einen Syrup. — *Sulfaldehyd* (5) scheint bei der Oxydation die gleiche Disulfosäure zu geben.

E. Dittrich (6) erhielt *Methyltaurin* $C_2H_4(NHCH_3)SO_3H$ durch 5 bis 6 stündiges Erhitzen auf 110 bis 120° von *chloräthylschwefels.* Silber (10 Thl.) und *Methylaminlösung* (30 Thl. bei 0° gesättigter), oder von *chloräthylschwefels. Methylamin* (20 Thl.) und *Methylamin*lösung (30 Thl.). Besonders nach der letzten Vorschrift erhält man eine gute Ausbeute. In jedem Falle werden die Flüssigkeiten mit Aetzbaryt bis zum Verschwinden des Methylamingeruches gekocht und dann, nach Entfernung des gelösten Baryts, zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mehrmals mit Alkohol ausgezogen und wiederholt aus Wasser umkrystallisirt; so erhält man *Methyltaurin* in langen, triklinen, glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 241 bis 242°, die sich in Alkohol und Aether fast nicht, in Wasser leicht lösen (7,5 mal leichter als Taurin); diese Lösung hat eine saure Reaction. Auch in starken Säuren und in Alkalien löst sich Methyltaurin, ohne sich mit ihnen zu verbinden; aus alkalischen Lösungen wird es durch Alkohol abgeschieden. Ein Chloro-

(1) JB. f. 1876, 657. — (2) Ber. 1878, 1384, 1692; vgl. diesen JB. S. 858. — (3) JB. f. 1847 u. 1848, 646. — (4) JB. f. 1868, 592. — (5) JB. f. 1847 u. 1848, 549. — (6) J. pr. Chem. [2] 18, 63.

platinat darzustellen gelang nicht. Durch Alkalien wird Methyltaurin erst beim Schmelzen mit denselben unter Methylaminabspaltung angegriffen, durch salpetrige Säure wird es in *Isäthionsäure* verwandelt. — Werden äquivalente Mengen von *Methyltaurin* und *Cyanamid* mit der zur Lösung hinreichenden Wassermenge 4 bis 5 Stunden auf 110 bis 120° erhitzt, so setzen sich Krystalle von *Methyltaurocyamin* $C_2H_4(C_2H_6N_3)SO_2OH + H_2O$ ab; dasselbe ist der Fall, wenn die Lösung der beiden Substanzen längere Zeit sich selbst überlassen bleibt; Ammoniak scheint in diesem Fall die Bildung des Cyamins zu verhindern. Methyltaurocyamin krystallisirt in grofsen glasglänzenden Prismen, die bei 110° ihr Wasser verlieren und welche in Alkohol und Aether nicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind. Diese Verbindung liefert gleichfalls keine Salze, obgleich sie sich in starken Säuren löst. — *Taurocyamin* entsteht analog dem Methyltaurocyamin aus *Cyanamid* und *Taurin;* es krystallisirt in kleinen weifsen Prismen, schmilzt bei 224 bis 226°, ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich und wird von starken Säuren aufgenommen ohne sich mit denselben zu vereinigen. — *Chloräthylschwefels. Methylamin* besteht aus weifsen Krystallblättchen.

Aromatische Sulfosäuren.

P. Degener (1) untersuchte den Einflufs der Alkalimenge auf den Verlauf der Reaction zwischen *Benzolsulfosäure* und *Alkalien*. Am Intensivsten wirkt Kaliumhydroxyd; die Phenolmenge wächst proportional der Temperatur und der Alkalimenge; oft scheint überschüssiges Alkali nur als Verdünnungsmittel zu wirken. Z. B. geben :

4 Thl. KHO	und	1 Thl. $C_6H_5SO_3K$	bei	230°	26,10 Proc. der theor. Phenolmenge.
4 „	„	1 Thl. „	„	255°	87,68 „ „ „ „
6 „	„	1 Thl. „	„	224°	20,35 „ „ „ „
6 „	„	1 Thl. „	„	252°	96,28 „ „ „ „

(1) J. pr. Chem. [2] 17, 394.

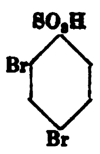
W. Königs (1) konnte nach Otto und v. Gruber's Vorschrift (2) weder den *Körper* $C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$, noch denjenigen $C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$ erhalten; in beiden Fällen entstand die *Verbindung* $C_{18}H_{15}NS_3O_7$ (3). Die Eigenschaften derselben entsprechen vollkommen Otto und v. Gruber's Angaben. Hiermit stimmen auch die von Zuckschwerdt gemachten Erfahrungen überein (4). Die Verbindung $(C_6H_5SO_2)_3NO$ ist in Alkohol und trockenem Aether nur schwer löslich, leichter in Chloroform und Benzol. Mit concentrirter Schwefelsäure liefert sie einen löslichen, Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirenden Körper. Die erwähnte Verbindung bildet sich auch beim Erhitzen auf 90° von *Dibenzsulfhydroxamsäure* unter Entwicklung rother Dämpfe.

In sehr ausgedehnter Abhandlung (5) wies H. Limpricht unter Beihülfe von A. Langfurth und R. Bäſsmann nach, daſs die *Tribromsulfobenzolsäuren*, welche aus *Tribrom-m-amidosulfobenzolsäure* und aus dem symmetrischen *Tribrombenzol* entstehen, mit einander identisch sind. Dem bereits früher (6) über diesen Gegenstand Mitgetheilten ist berichtigend und ergänzend Folgendes zuzufügen. — Wirkt *Brom* (1 Mol.) auf eine sehr verdünnte kalte Lösung von *m-Amidosulfobenzolsäure*, so scheidet sich zuerst *Dibrom-m-amidosulfobenzolsäure*, später die *Monobromsäure* und unveränderte Amidosäure ab, welche beide durch Auslesen von einander getrennt werden müssen. Wird die Dibromsäure 4 bis 5 Stunden mit rauchender Salzsäure und rothem Phosphor auf 150° erhitzt, so bildet sich die nämliche *Monobromamidosulfobenzolsäure* $C_6H_3SO_3H_{[1]}NH_{[3]}Br_{[4]}$; dieselbe besteht aus freien weiſsen Nadeln, oder aus vier- oder sechsseitigen, 1 Mol. Wasser enthaltenden Säulen. 100 g ihrer wässerigen Lösung enthalten nach 96 Stunden bei 4° 1,2777 g wasserfreie Säure. Durch Erhitzen mit Bromwasserstoff auf circa 220° wird die Säure in humusartige Substanzen verwandelt. Das *Kalium*salz

(1) Ber. 1878, 1588. — (2) JB. f. 1867, 678. — (3) JB. f. 1877, 492. — (4) JB. f. 1874, 670. — (5) Ann. Chem. 191, 175 bis 258. — (6) JB. f. 1877, 882, 887. — (7) JB. f. 1875, 684; f. 1876, 645.

(mit 1 H_2O) bildet farrenwedelartig gruppirte Blätter, das *Baryumsalz* (mit 1 H_2O oder 3 H_2O) aus Schuppen bestehende leicht lösliche Warzen, deren Lösung sich schnell röthlich färbt. Das *Bleisalz* (+ 0,5 H_2O ?) besteht aus Warzen, die sich leicht in Wasser lösen. Eine *Diazo*verbindung $C_6H_3Br\begin{cases}N_2\\SO_3\end{cases}$, ein in kaltem Wasser und Weingeist wenig lösliches, krystallinisches, explosives Pulver, wird beim Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure unter Bildung von *Dibromsulfobenzolsäure* $C_6H_3SO_3H_{[1]}Br_{[3]}Br_{[4]}$ zersetzt; eine strahlig-krystallinische Masse, die durch Ueberführung in das *Chlorid* (Schmelzpunkt 34°) und *Amid* (Schmelzpunkt 175°) gereinigt werden mufs. — *Dibromamidobenzolsulfosäure* $C_6H_2SO_3H_{[1]}NH_{2[3]}Br_{[4]}Br_{[6]}$ (1), aus *Tribromnitrosulfobenzolsäure* erhalten, läfst sich am leichtesten durch das *Baryum*salz reinigen, welches 6 Mol. H_2O enthält und von dem 100 g Lösung nach 48 Stunden bei 9° 3,025 g (wasserfreies Salz) enthalten. Bei längerem Erhitzen mit Wasser zersetzt sich das Baryumsalz. 100 g Lösung der Säure enthalten nach 48 Stunden bei 7° 0,248 g Substanz. Durch Erhitzen mit Bromwasserstoff auf höhere Temperatur bildet sich neben anderen Producten aus der Säure auch wahrscheinlich ein bei 72 bis 78° siedendes *Dibromanilin*. Durch Erwärmen mit Kaliumnitrit und Alkohol (95 procentig) wird die Säure in das goldgelbe, schwer lösliche Kaliumsalz einer *Diazosäure* $C_6H_2Br_2\begin{cases}NH\\SO_3\end{cases}\!\!>N<\begin{matrix}NH\\SO_3K\end{matrix}\Big\}C_6H_2$ übergeführt, welches durch Umkrystallisiren in kleinen Portionen aus warmem Wasser in glitzernden Nadeln erhalten wird. Die Lösung dieses Salzes giebt mit Lösungen von Baryumchlorid, Calciumchlorid und Bleiacetat krystallinische Niederschläge; die *freie Säure* ist ein grauweifser, aus mikroskopischen Säulen bestehender und schwer löslicher Niederschlag. Durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Weingeist unter erhöhtem Druck wird Amidodibromsulfosäure und *Dibromsulfobenzolsäure* :

(1) JB. f. 1877, 836, 840.



erhalten; erhitzt man die Diazosäure, so bildet sich auch *Dibromsulfophenolsäure*. — *Dibromsulfobenzolsäure* $C_6H_3Br_2SO_3H + H_2O$ besteht aus feinen, weifsen, zerfliefslichen Nadeln, die bei 80° im Krystallwasser schmelzen, dann fest werden und bei 110° wieder schmelzen. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 180° bildet sich aus ihr *m-Dibrombenzol* (1). Ihr *Ammonium*salz krystallisirt in weifsen, concentrisch gruppirten, leicht löslichen Nadeln, das *Kalium*salz in farblosen dünnen Blättchen oder gelben rhombischen Tafeln; beide sind wasserfrei. — Das *Baryum*salz ($+ 2 H_2O$) wird in zolllangen, an der Basis verwachsenen, zugespitzten monoklinen Säulen oder dünnen Blättchen erhalten, die sich in kaltem Wasser schwer lösen; das *Calcium*- und das *Blei*salz krystallisiren beide mit 3 Mol. Wasser, ersteres in leicht löslichen Blättern und Nadeln, letzteres in schwer löslichen monoklinen Säulen mit abgestumpften Ecken. Das *Silber*salz ist in Lösung sehr leicht zersetzlich, es bildet zu Drusen vereinigte zugespitzte derbe Prismen, die in heifsem Wasser sich leicht lösen. — Wegen den Löslichkeitsbestimmungen dieser Salze mufs auf das Original verwiesen werden. — *Dibrombenzolsulfosäurechlorid* krystallisirt aus Aether in flachen rhombischen Säulen oder Platten, die bei 79 bis 79,5° schmelzen; die feinen verfilzten Nadeln des *Amids* besitzen den Schmelzpunkt 190°. — *Nitrodibromsulfobenzolsäure* $C_6H_2SO_3H_{[1]}NO_{2[3]}Br_{[4]}Br_{[6]}$, aus der trockenen Dibromsäure durch Erhitzen mit concentrirtester Salpetersäure (1 ½ Vol.) dargestellt, bildet kleine glänzende Prismen oder Nadeln, die sich leicht lösen und über 200° ohne Zersetzung schmelzen. Das *Kalium*salz besteht aus gelblichen Nadeln oder rhombischen Prismen; 100 g seiner Lösung enthalten bei 21,5° 1,383 g Substanz. Das *Baryum*salz ($+ H_2O$) krystallisirt in sternförmig verwachsenen klinorhombischen Prismen, die sich in kaltem Wasser schwer lösen (in 100 g

(1) JB. f. 1874, 375.

Lösung nach 96 Stunden bei 22° 0,9167 g wasserfreies Salz); das *Calcium*salz (+ 6 H_2O) bildet Prismen, das *Blei*salz (+ 4 H_2O) glänzende leicht lösliche Krystallbüschel. Das *Chlorid* schmilzt bei 115,5°, ist in Aether schwer löslich und krystallisirt daraus in Säulen oder quadratischen Tafeln; das *Amid* schwärzt sich gegen 200°, ist jedoch bei 240° noch nicht geschmolzen. — *Tribromsulfobenzolsäure* $C_6H_2SO_3H_{[1]}Br_{[2]}Br_{[4]}Br_{[6]}$ bildet feine weiſse Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser; sie schmilzt bei 95°, wasserfrei bei 145°. Um sie zu reinigen stellt man zweckmäſsig das Chlorür dar und erhitzt dieses mit Wasser. Das *Baryum*salz krystallisirt mit 9 Mol. Wasser (sechsseitige Blättchen oder lange Prismen), mit 2 Mol. Wasser (rhombische Säulen), oder mit 2,5 Mol. Wasser (kleine lebhaft glänzende Würfel).

Das Calciumsalz besitzt 4, das *Blei*salz 2 oder 9 Mol. Krystallwasser. Das *Kalium*salz (+ H_2O) bildet Lamellen oder rhombische Tafeln. Durch Erhitzen der Sulfosäure mit concentrirter Salzsäure auf 140 bis 150° wird *Tribrombenzol* vom Schmelzpunkt 118,5° erhalten. — An Stelle der beschriebenen Säure bildet sich durch Zersetzen ihres Baryumsalzes oder auch zuweilen aus Tribrombenzol eine *anhydrid*artige Verbindung $(C_6H_2Br_3SO_2)_2O$, 2 H_2O, welche in terrassenförmig übereinandergelagerten, verwitternden Blättchen krystallisirt; in Wasser ist die Substanz ziemlich schwer löslich; die anfangs neutral reagirenden Lösungen werden sauer und enthalten dann die oben beschriebene Säure. Zur Darstellung der letzteren erhitzt man Tribrombenzol mit 1½ Volum stark rauchender Schwefelsäure 8 bis 14 Tage im Dampfbade; hierbei bildet sich auch *Pentabrombenzol* (Schmelzpunkt 240°). — *Nitrotribrombenzolsulfosäure* $C_6HSO_3H_{[1]}Br_{[2]}NO_{2[3]}Br_{[4]}Br_{[6]} + 2\,H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 202° und liefert ein wasserfreies *Kalium*salz, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist und lange concentrisch gruppirte Nadeln bildet. Das *Baryum*salz krystallisirt gleichfalls mit 1 Mol. Wasser, das *Blei*salz in zerbrechlichen Nadeln mit 9, 7 oder 6 Mol. Wasser; auch ein gelbes, basisches, schwer lösliches Bleisalz lieſs sich erhalten. Das *Chlorid* schmilzt bei 144 bis 145°, das *Amid* sintert bei 182° zusammen.. *Dinitrotribombenzolsulfosäure* $C_6SO_3H_{[1]}Br_{[2]}NO_{2[3]}Br_{[4]}NO_{2[5]}Br_{[6]} + 3H_2O$

liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 230° neben Kohlensäure und anderen Producten auch *Dinitrotribrombenzol* (1). Das *Ammonium*- und das *Kalium*salz krystallisiren mit 1 Mol. Wasser; ersteres bildet klinorhombische Säulen, letzteres schwer lösliche Blättchen oder monokline Säulen. Das *Baryum*salz ($+ 9 H_2O$) besteht aus glänzenden Blättern, das *Calcium*salz ($+ 7,5 H_2O$) aus rhombischen Blättern, das *Blei*salz ($+ 9 H_2O$) aus zarten, schwer löslichen rhombischen Blättern. Das *Chlorid* bildet sechsseitige rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 203°, das *Amid* weifse verfilzte, bei 255 bis 260° schmelzende Nadeln; es verwandelt sich in wässeriger kochender Lösung in das Ammoniumsalz. — Aus dieser Säure entstehen durch Reduction mittelst Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure *Monobromdiamidobenzolsulfosäure* $C_6H_2SO_3H_{[1]}NH_{2[3]}Br_{[4]}NH_{2[5]} + H_2O$ und *Dibromdiamidobenzolsulfosäure* $C_6HSO_3H_{[1]}Br_{[2]}NH_{2[3]}Br_{[4]}NH_{2[5]} + H_2O$. Erstere besteht aus seideglänzenden Nadeln, die bei schnellem Ausscheiden wasserfrei sind, in Wasser sich schwer lösen und deren Lösung sich leicht blutroth oder tintenblau färbt. Mit Säuren verbindet sich dieses Amid nicht; durch Brom wird es leicht angegriffen, bei Ueberschufs von Brom unter Bildung von *Bromanil* (2). — Das *Baryum*salz ($+ H_2O$) besteht aus feinen röthlichen Nadeln; ein Bleisalz war nicht zu erhalten. Das *Kalium*salz einer *Diazo*verbindung bildet ein braunes mikrokrystallinisches Pulver; aus diesem Salz wurde *p-Brombenzolsulfosäure* erhalten, deren *Amid* in langen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 163 bis 164° krystallisirt und deren *Chlorid* aus farblosen Säulen vom Schmelzpunkt 75° besteht. — *Dibromdiamidobenzolsulfosäure* krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in schwer löslichen rhombischen Tafeln und entsteht gleichzeitig mit der soeben beschriebenen Monobromdiamidosäure. Auf dem Platinblech verbrennt sie ohne zu schmelzen. — Aus der Mutterlauge der zwei vorerwähnten Säuren läfst sich *Tribromdiamidobenzolsulfonsäure* erhalten; ihr *Baryum*salz $C_6SO_3ba_{[1]}Br_{[2]}NH_{2[3]}Br_{[4]}NH_{2[5]}Br_{[6]}$ krystallisirt mit 1,5 Mol. Wasser. — *Tetrabromsulfobenzolsäure* $C_6HSO_3H_{[1]}Br_{[2]}Br_{[3]}Br_{[4]}Br_{[6]}$

(1) Körner, JB. f. 1875, 317. — (2) JB. f. 1870, 525.

$+ 5 H_2O$ geht durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 150° in *Tetrabrombenzol* vom Schmelzpunkt 98,5° über (1). Ihr *Kalium*salz ist wasserfrei; das *Baryum*salz (2) enthält 1,5, das *Calcium*salz 8 Mol. Wasser; das *Chlorid* schmilzt bei 96°. — *Nitrotetrabrombenzolsulfosäure* $C_6SO_3H_{[1]}Br_{[2]}Br_{[3]}Br_{[4]}NO_{2[5]}Br_{[6]}$ ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in derben, zu Krusten verwachsenen Nadeln; sie schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung. Aus concentrirter Salzsäure krystallisirt sie in glänzenden Blättern; mit Salzsäure auf 200° erhitzt liefert sie *Nitrotetrabrombenzol*, welches anfangs bei 60 bis 90°, nach wiederholtem Verflüssigen constant bei 96° schmilzt; aus absolutem Alkohol krystallisirt dasselbe in weifsen, bei 60° schmelzenden Nadeln, welche beim Stehen unter Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 96° sich verwandeln. — *Nitrotetrabrombenzolsulfos. Kalium* enthält 1,5 Mol. Wasser und bildet glänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen, die beim Erwärmen mit Phosphorchlorid auf 150° *Hexachlorbenzol* liefern. Die weifsen verwitternden Blättchen des *Baryum*salzes krystallisiren mit 9 Mol. Wasser; die weifsen Tafeln des *Chlorids* schmelzen bei 147,5°; das *Amid* wird als weifses krystallinisches Pulver erhalten, welches sich in Alkohol leichter löst als wie in Wasser. — Die entsprechende *Amidotetrabrombenzolsulfosäure* wird durch Reduction der vorigen Säure mittelst Zinn und Salzsäure erhalten; bei dieser Operation mufs das Kochen vermieden werden, da sich sonst vorwiegend die zweifach gebromte Säure bildet. Die freie Säure enthält 2 Mol. Wasser, das *Baryum*salz, schwer lösliche gelbe Blätter, 1 Mol. und das *Calcium*salz, glänzende, schwer lösliche Blätter, 7 Mol. Die *Diazo*verbindung $C_6Br_4 . N_2 . SO_3$ besteht aus mikroskopischen Kryställchen, welche beim Erwärmen verpuffen. Aus dieser Diazoverbindung wird mittelst Bromwasserstoff *Pentabrombenzolsulfosäure* erhalten, welche kleine,

(1) JB. f. 1875, 313. — (2) Nach Bäfsmann ist das Salz wasserfrei; die Angaben über den Wassergehalt der Salze dieser Sulfosäuren differiren sehr stark und recht häufig. Aus *Tetrabrombenzol* erhielt Bäfsmann die beschriebene Sulfosäure.

wasserfreie, schwer lösliche Nadeln und Krusten bildet und deren *Kalium*salz (+ 1 H_2O) aus weifsen mikrokrystallinischen, schwerlöslichen Prismen besteht. Das *Chlorid* ist bei 95° fast geschmolzen; das *Amid* zersetzt sich über 250°. — Die *Tribromsulfobenzolsäure* $C_6H_2SO_3H_{[1]}Br_{[2]}Br_{[4]}Br_{[5]}$ besteht aus feinen weifsen Nadeln, die bei 80° im Krystallwasser schmelzen, wasserfrei bei 140° sich verflüssigen. Aus concentrirter Bromwasserstoffsäure krystallisirt sie in langen Nadeln (1); mit Bromwasserstoffsäure auf 200° erhitzt liefert sie das bei 44° schmelzende *Tribrombenzol* (2). Ihr *Ammonium*salz (+ H_2O) und ihr *Kalium*salz (+ H_2O) sind concentrisch gruppirte Nadeln; das *Baryum*salz (3 H_2O), farnwedelartig zusammengewachsene rhombische Tafeln oder kleine derbe Säulen. Das *Calcium*salz enthält 6, das *Blei*salz 4 Mol. Wasser; das *Silber*salz, sternförmig gruppirte Nadeln, färbt sich am Licht schnell braun. Das *Chlorid*, klinorhombische Tafeln, schmilzt bei 86,5°; das *Amid*, weifse Nadeln oder Blättchen, erweicht bei 225°. — Nach Limpricht treten bei den Brombenzolsulfosäuren das zweite und dritte eintretende Bromatom stets in die Metastellung zum zuerst eingetretenen.

Nach W. Königs (3) bildet sich *Benzolsulfinsäure-Salpetrigsäureanhydrid*, wenn gemischte alkalische Lösungen von lufttrockener *Benzolsulfinsäure* (2 Mol.) und *Natriumnitrit* (1 Mol.) angesäuert werden. Aus Alkohol krystallisirt das Anhydrid $(C_6H_5SO_2)_2HNO$ in salpeterähnlichen Krystallen, die in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn, Chloroform und Benzol nur schwer löslich sind, welche dagegen von Alkohol, Aether, Eisessig und, wohl unter Wasseraufnahme und Dissociation, von Alkalien und alkalischen Carbonaten leicht gelöst werden. Aus letzteren Lösungen scheidet sich auf Säurezusatz die ursprüngliche Verbindung wieder aus. Nach vorheriger Erweichung und Bräunung schmilzt die Substanz bei 109°; bei längerem Aufbewahren zersetzt sie sich unter Bildung rother Dämpfe. Beim Kochen mit Wasser und Anilinchlorhydrat giebt das An-

(1) JB. f. 1877, 886. — (2) JB. f. 1875, 811. — (3) Ber. 1878, 615.

hydrid Phenol; wird es mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Alkali und mit Anilinchlorhydrat erhitzt, so scheiden sich gelbe Flocken von *Diazoamidobenzol* und *benzolsulfins. Diazobenzol* (1) aus. Ein bei 98° schmelzender Körper der Formel $(C_6H_5SO_2)_2NO$ entsteht, wenn das Anhydrid in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt wird (2). Mit englischer Schwefelsäure (1 bis 2 Thl.) auf 80 bis 90° erwärmt, liefert das Anhydrid ein in Wasser leicht, in Aether nicht lösliches Product, dessen wässerige Lösung mit Diazobenzolsulfat *Diazobenzolimid* liefert; hiernach scheint der anfangs entstehende Körper *Dibenzsulfhydroxamsäure* zu sein.

Nach M. v. Schmidt (3) entsteht bei Einwirkung von *Brom* auf *phenoldisulfos. Kalium* der Hauptmenge nach *monobromphenoldisulfos. Kalium* und geringere Quantitäten von *dibromphenolsulfos. Kalium*; das letztere Salz scheidet sich aus der Reactionsflüssigkeit in gelben zerbrechlichen Krystallen zuerst aus; je nach der Temperatur bei der es sich absetzt, krystallisirt es in Nadeln oder Blättchen; es ist identisch mit der von Senhofer dargestellten Verbindung (4). Die freie *Dibromphenolsulfosäure* läſst sich aus Aether oder Alkohol in rothbraunen zerflieſslichen Krusten gewinnen, mit Eisenchlorid färbt sich ihre Lösung ebenso wie die des Kaliumsalzes tiefrubinroth, auf Zusatz von Natriumcarbonat verschwindet diese Färbung. Durch Salpetersäure wird sie in Pikrinsäure übergeführt. — Ihr *Kaliumsalz* $C_6H_3BrK_2S_2O_7$ krystallisirt in rhombischen Tafeln; das *Barymsalz* $C_6H_3BrBaS_2O_7 + 2H_2O$ bildet weiſse mikroskopische, leicht verwitternde Tafeln und ist in Wasser schwer löslich; das *Bleisalz* $C_6H_3BrPbO_7S_2$ besteht aus mikroskopischen, gekreuzten Nadeln; das *Silbersalz* $C_6H_3BrAg_2S_2O_7$ aus gleichfalls mikroskopischen rhombischen Säulen und tafelförmigen Formen. Mit fast allen Metallen bildet die Sulfosäure lösliche Salze. — Eine mehrfach gebromte Phenolsulfosäure konnte nicht

(1) JB. f. 1877, 498. — (2) JB. f. 1866, 570; f. 1867, 678. — (3) Ber. 1878, 852; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **77**, 165. — (4) JB. f. 1870, 786.

erhalten werden; bei Einwirkung von überschüssigem *Brom* auf phenoldisulfos. Kali bildete sich kein Tribromphenol. — Durch schmelzendes Kali wurde die Bromdisulfosäure völlig zerstört.

Die Arbeit Th. Coellen's (1) über *Sulfo-p-chlorbenzoësäure* wurde bereits besprochen (2), ebenso zum Theil diejenige C. Böttinger's (3) über *Sulfo-p-brombenzoësäure*; die folgenden neueren Angaben Böttinger's über die Chloride dieser Säure weichen jedoch in auffälligster Weise von den früher mitgetheilten (4) ab. Das Rohchlorid läfst sich durch Aether in ein schwer lösliches und ein leicht lösliches Chlorid spalten. Das erstere schmilzt bei 197° unter Zersetzung, erweicht aber schon bei niederer Temperatur. Die aus demselben erhaltene Aethersäure bildet glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 84°, die entsprechende *Aminsäure* kleine, bei 229 bis 230° schmelzende Nadeln; das *Baryum*salz dieser *Amidosulfo-p-brombenzoësäure* oder dieses *Sulfo-p-brombenzamids* krystallisirt in kleinen harten Krystallen der Formel $(C_7H_5NBrSO_4)_2Ba + 12H_2O$. — Das in Aether leicht lösliche *Chlorid* bildet glänzende, bei 75° schmelzende Blättchen, der correspondirende Aminsäureäther $C_7H_3BrSO_2(OC_2H_5)NH_2$ farblose lange Nadeln vom Schmelzpunkt 128°, die freie Aminsäure lange Nadeln, welche bei 262° schmelzen. Wird das Chloridgemenge mit Alkohol behandelt, so bildet sich ein in Alkohol ziemlich schwer, in Alkalien leicht löslicher Körper vom Schmelzpunkt 75°.

M. Kretschy (5) stellte *Trisulfo-m-oxybenzoësäure* dar durch 5 bis 6stündiges Erhitzen auf 250° von 10 Thl. *Metaoxybenzoësäure*, 40 Thl. Vitriolöl, 15 Thl. Phosphorsäureanhydrid und 20 Thl. wasserfreier Schwefelsäure. Die aus dem Bleisalz erhaltene freie Säure besteht aus einem sehr hygroskopischen gelben Syrup, dem bei 100° die Formel $C_6(OH)H(SO_3H)_3COOH + 4H_2O$ zukommt; ebenso wie ihre Salze färbt sie sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv carminroth, durch Zusatz von Soda ver-

(1) Ann. Chem. 191, 29. — (2) JB. f. 1876, 661. — (3) Ann. Chem. 191, 13. — (4) JB. f. 1874, 714; f. 1875, 646; f. 1876, 663. — (5) Ber. 1878, 858; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 193.

schwindet diese Farbe. — Das *Kaliumsalz* bildet lange Nadeln oder eine krystallinische Masse der Formel $C_6H(OH)(SO_3K)_3CO_2K + 2H_2O$. Ein gleichfalls mit 2 Mol. Wasser krystallisirendes *basisches Kalium*salz kann aus dem Kalksalz durch überschüssiges Kaliumcarbonat erhalten werden; dasselbe verliert sein Wasser bei 225°. Das *saure Kaliumsalz* besteht aus schwer löslichen mikroskopischen Stäbchen mit abgerundetem Ende, seine Zusammensetzung ist $C_7H_3S_3O_{12}K_3 + C_7H_2S_3O_{12}K_4 + 7H_2O$; das Krystallwasser entweicht bei 205°. — Das blaſsbraune, anfangs syrupöse, nach und nach krystallinisch werdende *Cadmium*salz $C_6H(OH)(SO_3)_3(COO)Cd_2 + 3H_2O$ wird bei 210° wasserfrei. — Das anfangs aus gelbgrünem Syrup bestehende *Kupfer*salz besitzt, bei 225° getrocknet, die Zusammensetzung $C_6H(OH)(SO_3)_3CO_2Cu_2$. — Das bei 210° getrocknete *Baryum*salz $C_6H(OH)(SO_3)_3CO_2Ba_2$ besteht aus löslichen länglichen Schüppchen. — Ein *basisches Blei*salz $2[C_6H(O)(SO_3)_3CO_2], 5Pb + 6H_2O$ krystallisirt in Nadeln und wird bei 235° wasserfrei. Das *neutrale* Bleisalz verliert seine 8 Mol. Wasser bei 203° und bräunt sich bei 210°; es besteht aus seideglänzenden Nadeln. Durch Kochen mit Baryumcarbonat verwandelt sich die Trisulfosäure in *Disulfooxybenzoësäure*, deren *Baryumsalz* mit 8 Mol. Wasser krystallisirt, die es bei 190° verliert. Eine ähnliche Zersetzung findet statt, wenn die wässerige Lösung des trisulfooxybenzoës. Baryums erwärmt wird. — Bei Einwirkung weder von Kalihydrat noch von Brom auf die Trisulfooxybenzoësäure wurden glatte Resultate erhalten.

O. Jacobsen (1) setzte Seine Versuche über *Sulfoderivate* der *Xylole* fort (2); Er untersuchte eingehender die aus *m-Xylol* (3) gewonnenen *Sulfosäuren*. Das von Witting und Post beschriebene *Xylolsulfamid* (4) vom Schmelzpunkt 132° existirt nach Ihm gar nicht; wenn Metaxylol in rauchender Schwefelsäure aufgelöst wird, so entstehen nur die Sulfosäuren, deren

(1) Ber. 1878, 17. — (2) JB. f. 1877, 856; vgl. auch unter *Xylol* und *Xylenol*. — (3) S. 386. — (4) JB. f. 1877, 856.

Amide bei 95 bis 96° und bei 137° schmelzen, ebenso verhält sich ein Metaxylol, welches aus eben diesen Amiden dargestellt war. — *m-Xylolsulfosäure* (1, 3, 4) wurde durch Erhitzen des bei 137° schmelzenden Amids mit concentrirter Salzsäure auf 145 bis 150° erhalten; sie bildet grofse Blätter oder flache Prismen der Formel $C_8H_9SO_3H + 2H_2O$; ihr *Baryum*salz besteht aus kleinen rhombischen Blättchen oder eigenthümlich linsenförmigen, strahlig krystallinischen Körpern; das *Natrium*salz krystallisirt aus Wasser in kleinen Krystallschuppen, aus Alkohol in silberglänzenden Blättern; das *Zink*salz $(C_8H_9SO_3)_2Zn + 9H_2O$ ist leicht löslich und bildet sternförmig gruppirte Nadeln oder lange rhombische Prismen; die hellblauen grofsen rhombischen Tafeln des *Kupfer*salzes enthalten 6 Mol. Wasser; das *Chlorid*, eine stahlig-krystallinische Masse oder prismatische Krystalle, schmilzt bei 34°, die *Sulfinsäure* $C_8H_9SO_2H$, gleichfalls eine krystallinische Masse, nahe über 50°. *m-Xylolsulfins. Kupfer* endlich bildet zu Rosetten vereinigte, gelbgrüne, rhombische Blätter. Besonders gut krystallisirt Metaxylolsulfonsäure aus schwefelsäurehaltigen Lösungen; diese Eigenschaft ist von Wichtigkeit für die praktische *Gewinnung* reinen *m-Xylols* aus Theerxylol. Das Kaliumsalz dieser Sulfosäure wird beim Schmelzen mit Natriumformiat in xylils. Kali verwandelt, durch Erhitzen mit Cyankalium in das ölige *Nitril* dieser *Xylilsäure* vom Schmelzpunkt 125 bis 126° übergeführt. — *m-Xylolsulfonsäure* (1, 2, 3), aus dem Sulfamid vom Schmelzpunkt 95 bis 96°, wurde nicht in krystallisirtem Zustand erhalten. Ihr *Baryum-* und *Kalium*salz sind wasserfrei, das erstere bildet mikroskopische, sternförmig vereinigte Nadeln, das letztere seideglänzende Schuppen. Das wasserhaltige *Kupfer*salz krystallisirt in hellblauen Nadeln; das *Chlorid* ist eine ölige Flüssigkeit. Die aus dieser Sulfosäure erhaltene *Dimethylbenzoësäure* schmilzt bei 97 bis 99°, bildet kurze Nadeln und liefert bei Destillation mit überschüssigem Kalk Metaxylol. — *p-Xylolsulfonsäure* $C_8H_9SO_3H + 2H_2O$ besteht aus einer grofsblätterigen Krystallmasse oder aus langen flachen Prismen; da dieselbe vor den Ortho- und Metaxylolsulfonsäuren sich ausscheidet, kann sie zur Darstellung von *p-Xylol* benutzt werden.

Ihr *Amid* krystallisirt in langen, bei 147 bis 148° schmelzenden Nadeln, ihr Chlorid in grofsen flachen Prismen vom Schmelzpunkt 24 bis 26°. Das *Kalium*salz, seideglänzende flache Nadeln, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, das *Kupfer*salz, grofse hellblaue, trikline Prismen, mit 8 Molekülen, das *Zink*salz, lange feine, leicht verwitternde Nadeln, mit 10 Molekülen Wasser. Die entsprechende *Sulfinsäure* ist in Aether und Alkohol leicht, in Wasser schwerer löslich und bildet zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 84 bis 88° schmelzen. — *o-Xylolsulfonsäure* (1, 2, 4) $C_8H_9SO_3H + 2H_2O$ übertrifft an Krystallisationsfähigkeit noch ihre Isomeren. Sie bildet lange rechtwinkelige Tafeln oder derbe flache Prismen, mit dachförmig zugespitztem Ende. Sie ist die einzige Sulfosäure, die sich beim Auflösen von *o-Xylol* in Schwefelsäure bildet. Von ihren Derivaten sind dargestellt: das *Baryum*salz $(C_8H_9SO_3)_2Ba + 2H_2O$, das *Natrium*salz $C_8H_9SO_3Na + 5H_2O$, das *Chlorid* (Schmelzpunkt 51 bis 52°), das *Amid* (Schmelzpunkt 144°) und die *Sulfinsäure* (Schmelzpunkt 83°).

Ueber die *Oxydation* der *Xylolsulfamide* liegen widerspruchsvolle verwickelte Angaben von J. Remsen (1), J. Remsen und M. W. Iles (2) einerseits und von O. Jacobsen (3) andererseits vor; den Eindruck der gröfseren Genauigkeit machen unzweifelhaft die Arbeiten des Letzteren; Remsen und Iles dagegen sind durch Jacobsen oft genöthigt, die von Ihnen gegebenen Daten zu corrigiren. Das folgende Referat fufst wesentlich auf der letzten zusammenfassenden Publication von Jacobsen. — Das bei 137° schmelzende *α-Xylolsulfamid* besitzt die Constitution $C_6H_3 . CH_{3[1]}SO_2NH_{2[2]}CH_{3[4]}$, während dem *β-Xylolsulfamid* (Schmelzpunkt 95 bis 96°) die nachstehende Formel zukommt: $C_6H_3 . CH_{3[1]}SO_2NH_{2[2]}CH_{3[3]}$. Die Constitution der dem *α*-Amid entsprechenden *α-m-Xylolsulfosäure* ist durch die folgenden Uebergänge festgestellt: 1) ihr Kaliumsalz giebt beim

(1) Ber. 1878, 465, 2087. — (2) Ber. 1878, 229, 462, 588, 1326. — (3) Ber. 1878, 17, 893, 1529; vgl. auch JB. f. 1877, 857.

Schmelzen mit Cyankalium das *Nitril* der *Xylidinsäure*; 2) dasselbe Salz liefert *xylidins*. Salz bei dem Erhitzen mit ameisens. Natron; 3) das sulfos. Kali giebt, mit Kalihydrat geschmolzen, bei 151° schmelzende Oxytoluylsäure, welche letztere in Parakresol übergeht; 4) geht die Sulfosäure oder das Amid bei der Oxydation in *α-Oxyisophtalsäure* über; 5) der Methyläther des flüssigen Xylenols wird durch Kaliumpermanganat zu Methyl-*α-Oxyisophtalsäure* oxydirt; 6) das *α*-Amid kann durch Chromsäure oder Kaliumpermanganat zu einer *Sulfamintoluylsäure* oxydirt werden, die bei gelindem Schmelzen mit Kalihydrat *o-Homo-p-oxybenzoësäure* liefert und endlich 7) die Sulfamintoluylsäure wird durch Kaliumpermanganat schliefslich zu einer *Sulfaminisophtalsäure* oxydirt, aus welcher *α-Oxyisophtalsäure* erhalten werden kann. — Das *α*-Amid wird bei fünftägigem Erhitzen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure nur zu vielleicht einem Drittel oxydirt zu einer bei 254° (corrigirt) schmelzenden *Sulfamintoluylsäure*; dieselbe krystallisirt aus heifsem Wasser in langen spröden Nadeln, welche wasserfrei sind und von denen bei 15° 100 Thl. Wasser 2 Thl. aufnehmen. Auch in Alkohol und in Aether ist die Säure ziemlich schwer löslich. Das *Baryum*salz $(C_6H_3 . SO_2NH_2 . CH_3 . CO)_2Ba + 4 H_2O$ krystallisirt in leicht löslichen feinen Nadeln; die Lösung des *Kalium*salzes gab nur mit Quecksilbernitrat, Silbernitrat, Kupfervitriol und Eisenchlorid Niederschläge; die rehbraune Eisenverbindung löst sich in Eisenchlorid, das *Kupfer*salz in Wasser und Alkalien, in letzteren mit intensiv blauer Farbe. Die kalt gesättigte Lösung der freien Säure wird nur durch Quecksilbernitrat und ammoniakalisches basisches Bleiacetat gefällt, die in mäfsiger Wärme gesättigte Lösung auch durch Eisenchlorid. Die aus dieser Säure durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellte *Oxytoluylsäure* ist identisch mit der von Schotten dargestellten *o-Homo-p-oxybenzoësäure* (dieser Bericht S. 575); sie schmilzt bei 171°, bildet kleine Nadeln oder Krystallflitter und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung; das *Kupfersalz* ist ein blaugrüner krystallinischer Niederschlag. — *Methyloxyisophtalsäure* $C_9H_8O_5$ krystallisirt aus verdünntem Weingeist in

kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln, welche schon unterhalb ihres Schmelzpunktes 245° sublimiren. Mit Eisenchlorid giebt ihre Lösung eine braungelbe, flockige, in Eisenchlorid unlösliche Fällung. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 135° entsteht aus der Säure *α-Oxyisophtalsäure*. — *α-Sulfaminisophtalsäure* $C_6H_3 . SO_2NH_2 . (CO_2H)_2$ schmilzt bei 284°, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in kurzen glänzenden Nadeln. Ihr saures *Kalium*salz, welches als Product der Oxydation erhalten wird, besteht aus langen biegsamen Nadeln, das *Silbersalz* aus einem amorphen schwer löslichen Niederschlag, das *Baryumsalz* aus einer fast unlöslichen krystallinischen Fällung. Die Lösung des gut krystallisirenden *Ammonium*salzes giebt mit basischem Bleiacetat und mit Quecksilbernitrat weifse amorphe Niederschläge, mit Eisenchlorid einen hellbraunen Niederschlag, mit Kupfersalzen eine Fällung blaugrüner Nadeln, letzteres nur bei genügender Concentration. Mit Kalihydrat geschmolzen lieferte diese Sulfaminsäure α-Oxyisophtalsäure. — Das bei 95 bis 96° schmelzende *β-Xylolsulfamid* wurde durch Chromsäure zu einer bei 202 bis 205° schmelzenden *Sulfamintoluylsäure* oxydirt, aus welcher eine *Oxytoluylsäure* erhalten wurde, die zwischen 156 bis 160° schmilzt und wahrscheinlich identisch ist mit der von Schotten dargestellten *o-Homosalicylsäure*. Oxydation mit Kaliumpermanganat führt hier zu einer *Sulfamintoluylsäure*, welche aus saurer Lösung sich mit Aether ausschütteln läfst und kein schwer lösliches saures Kaliumsalz liefert. Die correspondirende *Oxyisophtalsäure* schmilzt zwischen 240 und 243°; ihr *Baryum*salz scheidet sich schon in der Kälte aus, wenn das Ammoniaksalz und Chlorbaryum auf einander reagiren; mit Eisenchlorid giebt sie eine kirschrothe Färbung. — Der Schmelzpunkt eines Gemenges gleicher Theile von α- und β-Xylolsulfamid liegt bei 110°, der eines Gemenges aus 2 Thl. α-Sulfamid und 1 Thl. β-Sulfamid liegt bei 122 bis 123°. — Die von Jacobsen *Sulfaminisophtalsäure* genannte Säure ist nach Remsen und Iles *Sulfoïsophtalsäure* (Schmelzpunkt angegeben 254 bis 255° corr., er sollte nach Beiden derselbe sein?), was Jacobsen bestreitet.

Nach Remsen und Iles schützt die Gruppe SO_2NH_2 die benachbarte CH_3-Gruppe vor Oxydation.

R. Weinberg (1) erhielt beim Behandeln einer verdünnten Lösung von *α-m-xylolsulfos. Baryum* mit der entsprechenden Menge Brom *monobrom-α-m-xylolsulfos. Baryum*. Dasselbe krystallisirt in zarten Schuppen, welche 1 Mol. Wasser enthalten. Das *Natrium*salz $C_6H_2Br(CH_3)_2SO_3Na + H_2O$ bildet leicht lösliche, warzenförmig gruppirte Nadeln. Das *Ammonium*salz, wie das Natriumsalz zusammengesetzt, besteht aus seideglänzenden Büscheln. Das *Zink*salz $[C_6H_2Br(CH_3)_2SO_3]_2Zn + 9H_2O$ krystallisirt in langen rhombischen Prismen, das *Kupfer*salz in leicht löslichen, grünlich-weifsen Schuppen mit 7 Mol. Krystallwasser. Das *Chlorid* wird in grofsen wasserhellen Prismen vom Schmelzpunkt 61° erhalten; es löst sich in Alkohol nur wenig, in Wasser nicht. Das *Amid*, kleine derbe rhombische Prismen vom Schmelzpunkt 194°, ist in Aether leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. — Wurde *m-Xylolsulfosäure* selbst, in concentrirter wässeriger Lösung, mit *Brom* behandelt, so entstanden Schwefelsäure und *Tribromxylol*; aus dem Natriumsalz erhielt man die gebromte Säure neben *Dibromxylol*. — Das bei 205 bis 208° siedende *Monobromxylol* gab beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure eine in farblosen Blättchen oder Prismen krystallisirende *Monobrom-α-m-xylolsulfosäure* $C_6H_2Br(CH_3)_2SO_3H + 2H_2O$, deren Derivate identisch mit den oben beschriebenen sind. In Wasser ist dieselbe leicht, in verdünnter Schwefelsäure schwer löslich. Ihre Constitution ist gleich

$$C_6H_2CH_{3[1]}CH_{3[3]}SO_3H_{[4]}Br_{[6]}.$$

O. Jacobsen und E. Weinberg (2) stellten *Dibrom-m-xylolsulfosäure* durch Auflösen von *Dibrom-m-xylol* in 70 bis 80° warmer rauchender Schwefelsäure dar. Dieselbe bildet kleine wasserfreie silberglänzende Schuppen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind und welche bei 166° schmelzen. Das wasserfreie *Baryum*salz ist schwer löslich und setzt sich in undeutlich krystallinischen Krusten ab; das *Natrium*salz

(1) Ber. 1878, 1062. — (2) Ber. 1878, 1534.

$$C_6H_4Br_2(CH_3)_2SO_3Na_2 + 2\,H_2O$$

besteht aus perlmutterglänzenden Blättchen, die in kaltem Wasser sich wenig lösen. Die farblosen rhombischen Blättchen des *Chlorids* schmolzen bei 107°; das *Amid* bildet verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 220°, die sich in absolutem Alkohol nicht lösen und bei 230° sich zersetzen. Durch Natriumamalgam wird die Säure in *β-m-Xylolsulfosäure* (Schmelzpunkt 96°) übergeführt; durch 8 tägige gleiche Behandlung des in Alkohol gelösten Amids erhält man *Monobrom-m-xylolsulfosäure*, welche bei 161° schmilzt und in langen, oft zu asbestartigen Massen vereinigten Nadeln krystallisirt. Hieraus und aus früheren Beobachtungen (1) ergeben sich folgende Constitutionsformeln :

CH_3, SO_3H, CH_3 — β-Metaxylolsulfosäure;

CH_3, Br, SO_3H, CH_3 — Monobrom-β-metaxylolsulfosäure;

CH_3, Br, SO_3H, CH_3, Br — Dibrom-β-metaxylolsulfosäure;

CH_3, CH_3, SO_3H — α-Metaxylolsulfosäure;

CH_3, Br, CH_3, SO_3H — Monobrom-α-metaxylolsulfosäure.

A. Reuter (2) und J. Radloff (3) stellten *Pseudocumenolsulfonsäure* und deren Derivate dar. Die Säure scheidet sich aus der Lösung von *Pseudocumenol* in concentrirter Schwefelsäure in kleinen glänzenden Krystallen von den Formen des Kupfersulfats aus; auf Zusatz von Wasser entsteht ein Krystallbrei wasserhaltig krystallisirender Säure. Die Sulfonsäure zersetzt sich in reinem Zustand an feuchter Luft in Schwefelsäure und Cumenol. Das *Kalium*salz und *Zink*salz krystallisiren in

(1) Weinberg, dieser Bericht S. 854; Jannasch, JB. f. 1875, 886, 889, 681; Reuter, dieser JB. S. 888. — (2) Ber. 1878, 29. — (3) Ber. 1878, 32.

gröfseren länglichen Blättern, das *Kupfer*salz in undeutlich krystallinischen Warzen. Das *Natrium*salz bildet leicht lösliche, rechtwinkelige Täfelchen, das *Baryumsalz* dünne rhombische Tafeln, die sich bei 7° in 20 Thl. Wasser lösen; das schwerlösliche *Silber*salz besteht aus rechtwinkeligen Blättchen. Die monoklinen Prismen des *Chlorids* schmelzen bei 61°, die langen wasserfreien Nadeln der *Sulfinsäure* bei 98°. — *Pseudocumolsulf-hydrat* $C_9H_{11}SH$, nach Otto's Methode (1) dargestellt, krystallisirt in rectangulären, bei 85° schmelzenden Blättchen. Es giebt mit Bleiacetat einen gelben, mit Silbernitrat einen rothgelben Niederschlag, die beide in Wasser und Alkohol unlöslich sind. Die Quecksilberverbindung $(C_9H_{11}S)_2Hg$, durch Quecksilberchlorid erhalten, krystallisirt aus heifsem Alkohol in feinen Nadeln. — *Pseudocumoldisulfid* $(C_9H_{11})_2S_2$, durch Erhitzen der Sulfinsäure und des Sulfhydrats auf 140° dargestellt, schmilzt bei 115°.

Nach E. Paternò (2) krystallisirt das *cymolsulfos. Natrium* nicht, wie O. Jacobsen (3) fand, mit 5 Mol., sondern mit 3 Mol. Wasser.

W. Städel (4) veröffentlicht nochmals das bereits früher (5) über *Benzophenondisulfosäure* Angegebene.

P. T. Clève (6) fand, dafs bei Einwirkung von *Salpetersäure* auf *β-Naphtalinsulfosäure* (7) mehrere Säuren entstehen, von denen man eine rein erhalten kann, wenn man die löslichen Baryum- resp. Kaliumsalze in Chloride überführt und diese mit Schwefelkohlenstoff auszieht. Das rückbleibende *Chlorid* krystallisirt aus Eisessig in grofsen, bei 169° schmelzenden Prismen. Die entsprechende *δ-Nitronaphtalinsulfosäure* besteht aus braunen, sehr löslichen Krystallen; das *Kalium*salz bildet braune, leicht lösliche Nadeln, das *Ammonium*salz braune grofse Tafeln, das wasserfrei krystallisirende *Silber*salz braune, in heifsem Wasser ziemlich lösliche Nadeln. Das *Baryum*- und das *Bleisalz* besitzen

(1) JB. f. 1877, 872. — (2) Gazz. chim. ital. 8, 291; Ber. 1878, 2030 (Corresp.). — (3) Dieser Bericht S. 888. — (4) Ann. Chem. 194, 314. — (5) JB. f. 1872, 607. — (6) Bull. soc. chim. [2] 29, 414. — (7) JB. f. 1876, 644.

die Formeln $(C_{10}H_6.NO_2.SO_3)_2Ba+H_2O$ u. $(C_{10}H_6.NO_2.SO_3)_2Pb + H_2O$. Die braunen abgeplatteten Tafeln des *Aethylesters* schmelzen bei 103°; das *Amid* besteht aus braunen Prismen vom Schmelzpunkt 216°. — *δ-Amidonaphtalinsulfosäure* bildet silberglänzende Schuppen. — *δ-Dichlornaphtalin*, aus dem Sulfochlorid durch Phosphorchlorid erhalten, krystallisirt in kleinen weifsen, bei 61,5° schmelzenden Nadeln, welche in Alkohol sich leicht lösen.

Um die dem *Anthrarufin* (1) entsprechende *Anthracendisulfosäure* zu erhalten, erhitzen C. Liebermann und K. Böck (2) 100 g Anthracen mit 300 g concentrirter Schwefelsäure auf sehr gelinde erhitztem Wasserbade, bis ungefähr 20 bis 30 g Anthracen in Lösung gegangen sind. Hierbei bilden sich mehrere Sulfosäuren; aber nur das *Blei*salz $C_{14}H_8(SO_3)_2Pb$ (bei 170° getrocknet) der in Rede stehenden Sulfosäure scheidet sich aus der stark eingeengten Lösung in Form eines schwer löslichen gelben Niederschlages aus. Das entsprechende *Natrium*salz $C_{14}H_8(SO_3Na)_2 + xH_2O$ besteht aus silberglänzenden, mehr oder weniger gelb gefärbten Blättchen, die sich in Wasser leicht lösen; namentlich in verdünnter Lösung fluorescirt das Salz stark blau. *Anthracendisulfos. Baryum* krystallisirt mit 4 Mol. Wasser und bildet weifse, perlmutterglänzende Blättchen. Die *freie Säure* selbst wird in leicht löslichen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Flocken erhalten. — *Dioxyanthracen*, aus dem Natronsalze dargestellt, wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder besser durch Lösen in Alkohol und Ausfällen aus dieser Lösung durch Wasser gereinigt. In alkalischer Lösung oxydirt es sich sehr leicht, die Schmelze mufs deshalb schnell mit Salzsäure neutralisirt werden. Es bildet hellgelbe, in Alkohol leicht lösliche Nadeln; die alkoholischen Lösungen fluoresciren blau, die alkalischen sind gelb gefärbt, die schmutzig rothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen grün. In hoher Temperatur zersetzt sich Dioxyanthracen ohne zu sublimiren oder zu schmelzen; von Salpeter-

(1) Dieser Bericht S. 608. — (2) Ber. 1878, 1613.

säure und von Chromsäure wird es heftig angegriffen und zwar ohne dafs Phtalsäure entsteht; deshalb geben ihm Liebermann und Böck die folgende Constitutionsformel :

$$C_6H_3(OH)\langle \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} \rangle C_6H_3(OH).$$

Seine *Dibenzoyl*verbindung, hellgelbe Nadeln bildend, schmilzt bei 263°, die *Diacetyl*verbindung bei 196 bis 198°. Letztere besteht aus farblosen Blättchen und wurde durch Erhitzen von Dioxyanthracen, Essigsäureanhydrid und essigs. Natron erhalten. Durch Chromsäure wird sie in *Diacetyldioxyanthracen* übergeführt, welches Anthrachinon ähnliche Nadeln bildet, bei 244° schmilzt und in concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe sich löst. Das aus ihm dargestellte *Anthrarufin* und die Acetylverbindung selbst sind identisch mit den von Schunk und Römer beschriebenen Substanzen (1); auch deren Angaben über *Oxyanthrarufin* wurden durch Liebermann und Böck bestätigt, nur besitzt nach Diesen die alkalische Lösung eher eine purpurne als eine indigblaue Färbung. Beizen färbt Oxyanthrarufin alizarinähnlich. — Soll auch die dem *Chrysazin* (2) entsprechende Sulfosäure erhalten werden, so erwärmt man obige Mischung auf kochendem Wasserbade, bis die Hälfte des Anthracens sich löst. Das entsprechende Bleisalz ist noch schwerer löslich wie dasjenige der Anthrarufinreihe; beide Reihen sind am charakteristischsten durch die Natronsalze der Disulfosäuren unterschieden. Das zum Chrysazin gehörige besteht aus in Sodalösung schwerlöslichen, langgestreckten, citronengelben Blättern. Die entsprechenden *Salze* von *Blei*, *Baryum*, *Calcium* und *Zink* bestehen aus Nadeln, die Salze der Anthrarufinreihe aus Blättchen, welche sich leichter lösen wie jene. — Nach Linke's Vorschrift konnte *Anthracenmonosulfosäure* (3) nicht dargestellt werden; es wurden fast nur Disulfosäuren erhalten.

(1) Dieser Bericht S. 608. — (2) Dieser Bericht S. 610. — (3) JB. f. 1875, 652.

Nach H. Beckurts und R. Otto (1) lassen sich *aromatische Sulfone* in sehr glatter Reaction erhalten durch Einwirkung von *Aluminiumchlorid* auf ein Gemenge von *Sulfosäurechlorid* und *Kohlenwasserstoff*. Auf diese Weise wurden *Sulfobenzid* und *Sulfotoluid* erhalten (2) und ferner *Phenyltolylsulfon*. Außerdem wurden folgende neue Sulfone dargestellt. *Monochlorsulfobenzid* $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}SO_2$ schmilzt bei 93°, ist bei höherer Temperatur flüchtig und löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heißem Weingeist. — *Phenylxylylsulfon* $C_6H_5SO_2C_6H_3(CH_3)_2$, aus Metaxylol und Sulfobenzolchlorür erhalten, bildet gelblichweiße, bei 80° schmelzende und unzersetzt destillirbare Nadeln, die sich in Aether und Weingeist leicht, nicht in Wasser lösen. — *Brombenzol* und *Benzolsulfonchlorid*, *Nitrobenzol* und *Benzolsulfonchlorid* wirkten nicht aufeinander; aus *p-Toluolsulfonchlorür* und *m-Xylol*, *m-Xylolsulfonchlorür* und *Metaxylol*, *Naphtalin* und *Benzolsulfonchlorür* wurden krystallisirende Sulfone nicht erhalten; auch die Einwirkung von *m-Benzoldisulfonchlorür* auf Benzol gab nur harzige Substanzen.

A. Michael und A. Adair (3) setzten Ihre Arbeiten (4) über *aromatische Sulfone* fort und folgern aus denselben, daſs der *Schwefel vier-* oder *sechswerthig* sei, wenn man dessen Zweiwerthigkeit nicht durch Annahme einer „Umlagerung" retten will. *Phenyltolylsulfon* wurde aus *p-Toluolsulfonsäure*, *Benzol* und *Phosphorsäureanhydrid*, oder auf gleiche Weise aus *Benzolsulfonsäure* und *Toluol* erhalten. Das Reactionsproduct erschöpft man successive mit Wasser und Aether und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Die so anschieſsenden Krystalle werden in essigs. Lösung durch Kaliumpermanganat von färbenden Verunreinigungen befreit. Das Sulfon bildet glänzend weiſse rhomboëdrische Tafeln oder, aus Wasser krystallisirt,

(1) Ber. 1878, 472, 2066. — (2) JB. f. 1870, 582; f. 1877, 559. — (3) Ber. 1878, 116. — (4) JB. f. 1877, 559, 818.

feine Prismen vom Schmelzpunkt 124,5, von denen sich 1,62 Thl. bei 20° in 100 Thl. absoluten Alkohols lösen. Ortho- und Metaverbindungen entstehen neben der Paraverbindung nicht. — In essigs. oder besser in wässeriger Lösung wird das Sulfon durch Kaliumpermanganat in *p-Sulfobenzidcarbonsäure* $C_6H_5SO_2C_6H_4CO_2H$ übergeführt, welche aus Alkohol in kleinen, über 300° schmelzenden Prismen krystallisirt, in Wasser, Benzol, Eisessig wenig, leicht in Nitrobenzol löslich ist und welche ein sehr lichtempfindliches, flockiges *Silber*salz $C_6H_5SO_2C_6H_4CO_2Ag$ liefert. Das *Blei*- und *Kupfer*salz sind flockige Niederschläge. — Durch Oxydation von *Sulfotoluid* (1) $SO_2\begin{cases}C_6H_4CH_3\\C_6H_4CH_3\end{cases}$ (aus Paratoluolsulfonsäure und Toluol erhalten) bildet sich *Sulfobenzid-dicarbonsäure* $SO_2\begin{cases}C_6H_4CO_2H\\C_6H_4CO_2H\end{cases}$, welche der Monocarbonsäure sehr ähnlich ist und wie diese erst über 300° schmilzt. — Durch nascirenden Wasserstoff sowohl wie durch Jodwasserstoff und Phosphor wird Paratolylphenylsulfon reducirt.

C. Pauly und R. Otto (2) machen weitere Mittheilungen (3) über *aromatische Disulfoxyde. Toluoldisulfoxyd* und *Toluolzinkmercaptan* reagiren ganz wie die Benzolverbindungen aufeinander; *Benzolsulfinsäure* zersetzt sich, auch in Sauerstoff freier trockener Umgebung, zu *Benzoldisulfoxyd* und *Benzolsulfonsäure*. — Beim Erwärmen ihrer gemischten alkoholischen Lösung geben *Benzolsulfhydrat* (1 Mol.) und *Benzoldisulfoxyd* (etwas mehr wie 1 Mol.) ganz glatt *Benzoldisulfid* und *Benzolsulfinsäure*; erhitzt man jene Substanzen im selben Verhältniſs direct miteinander, so bilden sich Disulfid, Sulfonsäure und Zersetzungsproducte der Sulfinsäure. — Durch Kaliumpermanganat wird Benzoldisulfoxyd in benzolsulfons. Kalium übergeführt. — Aus *Benzolzinkmercaptid* und *Benzolsulfonchlorid* entsteht nicht das Disulfoxyd, sondern es bilden sich das Disulfid, Sulfonsäure und Sulfinsäure. — *Benzolsulfonsäurephenyläther* und *Phosphorpenta-*

(1) JB. f. 1877, 559. — (2) Ber. 1878, 2070. — (3) JB. f. 1877, 819.

sulfid reagiren erst über 170° unter vollständiger Zersetzung aufeinander. Der Aether wurde aus Sulfonchlorid und Phenolnatrium erhalten; die entsprechende *Toluolverbindung* zeichnet sich durch grofse Krystallisationsfähigkeit aus.

Erhitzt man nach R. Otto und A. Knoll (1) *Monochlorschwefelsäure* mit *Sulfobenzid* auf 120°, so entsteht eine zähe gelbliche Masse, die sich, mit Ausnahme einer geringen Menge Benzolsulfonchlorür, in Wasser zu Sulfobenzidsulfonsäure $C_6H_5SO_2C_6H_4SO_2OH$ auflöst. Das *Natrium-* und *Baryum*salz dieser Säure krystallisiren und besitzen die normale Zusammensetzung.

J. Annaheim (2) stellte *Tetranitroxysulfobenzid* $(C_6H_2(NO_2)_2OH)_2SO_2$ dar, indem Er *Dinitroxysulfobenzid* (1 Thl.) (3) mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 (3 Thl.) oder mit rother rauchender Salpetersäure 10 bis 15 Minuten auf 70 bis 80° erwärmte. Die auf Zusatz von Wasser sich ausscheidende Masse wurde in das schwer lösliche Kaliumsalz übergeführt, dieses durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt und dann mit Salzsäure zersetzt. Die nochmals aus Alkohol umkrystallisirte Tetranitroverbindung bildet strohgelbe, sehr bitter schmeckende Nadeln, welche bei 253° schmelzen, bei höherer Temperatur verpuffen und in den meisten indifferenten Lösungsmitteln schwer löslich sind. Von reinem kaltem Wasser werden sie reichlicher aufgenommen; ein Zusatz von Salzsäure vermindert die Löslichkeit. Die Tetranitroverbindung zersetzt Carbonate. — Das *Kalium*salz $[C_6H_2(NO_2)_2OK]_2SO_2$ besteht aus mikroskopischen röthlichgelben Krystallen; in Wasser sind dieselben schwer löslich, beim Erhitzen verpuffen sie. Die analog zusammengesetzte *Natriumverbindung* ist leicht löslich; unter nicht angegebenen Umständen wird ein wasserhaltiges Salz in grofsen octaëdrischen Krystallen erhalten, welche sehr schnell verwittern. — Mit 2 Mol. Essigsäure verbindet sich Tetranitroxysulfobenzid zu einer aus Eisessig in gelben Nadeln krystallisirenden Substanz. —

(1) Ber. 1878, 2075. — (2) Ber. 1878, 1668. — (3) JB. f. 1876, 656.

Durch Zinn und Salzsäure wird die Tetranitroverbindung leicht in die entsprechende Amidoverbindung verwandelt.

Organometallverbindungen.

C. Councler (1) erhielt *Triäthylenmonoborsäureäther*, indem Er *Aethylenalkohol* mit einem Ueberschufs von *Borchlorid*, anfangs gasförmigem, dann flüssigem, behandelte :

$$3\,C_2H_4(OH)_2 + BCl_3 = B(OC_2H_4OH)_3 + 3\,HCl.$$

Aus Chloroform wird der Aether als feste, gelbliche, aus mikrokrystallinischen Blättchen bestehende Masse erhalten, welche in Aether sich fast nicht löst, gegen 161,7° schmilzt und die von feuchter Luft zersetzt wird. — *Isopropylborat*, aus dem Alkohol und Anhydrid durch Erhitzen auf 120° erhalten, ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei 140° siedet. Destillirt man das Einwirkungsproduct von *Borsäureanhydrid* auf käuflichen *Caprylalkohol*, so geht *Methylhexylketon* über. — *Boroxychlorid* $BOCl_3$ wird als Nebenproduct bei der Darstellung von Bortrichlorid erhalten; es ist eine gelbgrüne Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen wie folgt spaltet : $3\,BOCl_3 = B_2O_3 + BCl_3 + 3\,Cl_2$ und sich mit Wasser zu Borsäure, Salzsäure und Chlor umsetzt.

B. Aronheim (2) liefs zur Darstellung von *Zinnphenylverbindungen Quecksilberdiphenyl* (3) und *Zinnchlorid* in siedendem Ligroïn auf einander einwirken; nach 12 Stunden wurde die filtrirte Lösung im Paraffinbade destillirt, dessen Temperatur 150 bis 160° nicht überstieg. Der hierbei bleibende Rückstand wurde in kalt gehaltenes Wasser gegossen; Ligroïn scheidet sich ab, während Zinnchlorid, Salzsäure und Zinnphenylchlorid in Lösung gehen. Beim Erwärmen dieser Lösung fällt ölförmiges

(1) Ber. 1878, 1106. — (2) Ann. Chem. **194**, 145; im Ausz. Ber. 1878, 2285. — (3) Zu dessen *Darstellung* empfiehlt Aronheim 2,7 procentiges Natriumamalgam zu verwenden.

Zinndiphenylchlorid aus; aus der von ihm abgegossenen Flüssigkeit sondern bei weiterem Erwärmen sich klebrige, pulverförmige Substanzen ab, die nach je zweistündigem Erhitzen auf besondere Filter gebracht werden. Die erste Portion (Schmelzpunkt 175°) besteht aus *Zinndiphenylchlorid* und dem entsprechenden Hydroxylchlorid, die zweite (Schmelzpunkt 175 bis 187°) aus fast reinem Hydroxylchlorid, die dritte aus unschmelzbarem Gemenge von Oxychlorid, *Zinndiphenyloxyd* und Zinnoxyd. Durch Waschen mit Alkohol und längere Suspension in Wasser wird die zweite Portion in vollständig reines *Zinnphenylhydroxylchlorid* $Sn(C_6H_5)_2ClOH$ vom Schmelzpunkt 187° verwandelt. — *Zinndiphenylchlorid* $Sn(C_6H_5)_2Cl_2$ besteht aus farblosen triklinen Prismen, welche Arzruni gemessen hat [$\alpha = 62°47'$, $\beta = 76°48'$, $\gamma = 94°3'$; a:b:c = 0,5877:1:1,0666; beobachtete Formen: (100) $\infty \bar{P} \infty$; (010) $\infty \breve{P} \infty$; (001) 0 P; (01$\bar{1}$) = '$\bar{P}$, ∞; (100) ∞ P,' (140) ∞ P,' 4°; gemessen (100):(010) = 87°45'; (100):(011) = 77°14'; (010):(001) = 62°55'; (110):(100) = 32°7'; (01$\bar{1}$):010) = 56°40']. Das Chlorid destillirt unter theilweiser Zersetzung bei 333 bis 337°; das ölige Destillat erstarrt erst nach Wochen. Zinndiphenylchlorid löst sich leicht in Aether, Alkohol und Ligroïn, schwerer und unter partieller Zersetzung in Wasser. Am besten krystallisirt es aus Ligroïn; die Prismen verwittern an einigen Flächen sehr leicht. Durch Feuchtigkeit wird das Chlorid in das Hydroxylchlorid, durch Alkalien in das Oxyd verwandelt; Jodwasserstoff und Bromwasserstoff führen das Chlorid in *Zinndiphenylchlorojodid* resp. *Chlorobromid* über, Natriumamalgam wirkt auf das in Aether gelöste Chlorid unter Bildung von *Zinntriphenylchlorid* $Sn(C_6H_5)_3Cl$ (Schmelzpunkt 106°) ein. Concentrirte Säuren spalten das Chlorid in Benzol und anorganische Zinnsalze resp. Zinnsäure. — *Zinndiphenylhydroxylchlorid* $Sn(C_6H_5)_2ClOH$ ist ein amorphes, in den üblichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Durch concentrirte Salzsäure, Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure wird es in die entsprechenden Halogenverbindungen verwandelt; concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure wirken zersetzend darauf ein; Schwefelwasserstoff dagegen ist ohne Wirkung. — *Zinndiphenyl-*

oxyd $Sn(C_6H_5)_2O$ ist dem Hydroxylchlorid sehr ähnlich; durch Halogenwasserstoffe wird es in die entsprechenden Halogenverbindungen übergeführt. — Das unbeständige *Zinndiphenyljodid* zerfällt sofort in Zinnjodid und Benzol. — *Zinndiphenylchlorobromid* $Sn(C_6H_5)_2ClBr$, aus dem Hydroxylchlorid durch Bromwasserstoff erhalten, erstarrt nach längerer Zeit plötzlich zu einer steinharten Krystallmasse, die aus Pinakoïden mit anscheinend rhombischer Endfläche besteht; es ähnelt dem Chlorid und schmilzt bei 39°; sein Geruch ist wie der des Chlorids penetrant süfslich; mit Wasser zerfällt das Chlorobromid zu einem weifsen Pulver. — *Zinndiphenylchlorojodid* ist sehr leicht durch Wasser zersetzlich, trocken dagegen ist es recht beständig; aus seiner braunen ätherischen Lösung krystallisirt es in gelben Krystallen, welche an der Luft vollkommen weifs werden; diese monosymmetrischen Krystalle schmelzen bei 69°. Am bequemsten läfst sich das Chlorojodid erhalten durch Leiten trocknen Jodwasserstoffs über das krystallisirte Dichlorid. Die Ausbeute ist allerdings eine schlechte; als Nebenproduct bildet sich ein dickliches Oel. Auf gleiche Weise kann auch das *Chlorobromid* dargestellt werden. — *Zinndiphenylbromid* $Sn(C_6H_5)_2Br_2$, aus dem Oxyd in gelinder Wärme erhalten, besteht anfangs aus einem farblosen Oele, welches beim Zusammenbringen mit einem Bromchloridkrystall erstarrt; sein Schmelzpunkt liegt bei 38°. — Bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Zinndiphenyloxyd bilden sich Benzol und Zinnjodid. — *Zinndiphenyldiäthyloxyd* $Sn(C_6H_5)_2(OC_2H_5)_2$ wird aus dem Dichlorid durch Natriumamalgam dargestellt; man nimmt die Operation in alkoholisch-ätherischer Lösung vor; aus der Lösung setzen sich würfelförmige Krystalle der neuen Verbindung ab, die bei 124° schmelzen und von Wasser unter Bildung von Zinndiphenyloxyd zersetzt werden. — *Zinntriphenylchlorid* (siehe oben) besteht aus grofsen weifsen Krystallen, die nach öfterem Umkrystallisiren bei 106° schmelzen; seine Bildung erfolgt nur, wenn das zur Reduction des Dichlorids verwandte Amalgam eine gewisse Menge Feuchtigkeit enthält. Es entsteht auch, wenn über geschmolzenes Dichlorid Ammoniak geleitet wird. Dem steinharten

Reactionsproducte entzieht Alkohol das Monochlorid und Salmiak. Als Nebenproduct entsteht auch noch eine schwer lösliche weifse Zinnverbindung, aus der durch Wasser das Hydrat $Sn(C_6H_5)_2OHCl$ erhalten wird; vielleicht besteht diese Substanz aus $Sn(C_6H_5)_2ClNH_2$. — *Zinntriphenyloxyd* bildet auch mit sauerstoffhaltigen Säuren Salze und giebt mit Kalihydrat das Hydrat $Sn(C_6H_5)_3OH + 1^1/_2 H_2O$, welches bei 117 bis 118° schmilzt und bei 120° ein Molekül Wasser verliert.

Organische Phosphor- und Arsenverbindungen.

Nach H. Götter und A. Michaelis (1) wirken *Wasser* und *Phosphenylchlorid* oder *phosphenylige Säure* und *Phosphenylchlorid* unter Bildung von Phosphenylsäure, *Diphenylphosphinsäure, Phenylphosphorwasserstoff* $P_4HC_6H_5$ und von $C_6H_5P_4H + C_6H_5PO_2$ auf einander ein. Die Säuren bilden sich wahrscheinlich erst bei Behandlung der Reactionsproducte mit Wasser. — Götter und Michaelis liefsen zu 100° warmem Phosphenylchlorid Wasser allmählich zufliefsen und beendeten die anfangs sehr lebhafte Reaction durch Erwärmen der Masse bis gegen 260°. Zuerst bilden sich zwei Schichten, die sich jedoch bei höherer Temperatur unter Salzsäureentwicklung vereinigen. Die erkaltete, sehr harte, gelbgefärbte Masse wird successive mit Wasser, Alkohol und mit Schwefelkohlenstoff behandelt. In der ersten Lösung finden sich Phosphenylsäure und phosphenylige Säure, der alkoholische Auszug enthält *Diphenylphosphinsäure*; die Ausbeute an dieser Verbindung ist eine so gute (30 Proc. des angewandten Chlorids), dafs diese Methode sich zur Darstellung von Diphenylphosphinsäure eignet. Aus dem Schwefelkohlenstoff setzen sich zuerst gelbe Flocken des phenyirten Phosphorwasserstoffs ab; die andere, sehr leicht lösliche

(1) Ber. 1878, 885.

Verbindung ist in der Mutterlauge enthalten. Beide neue Substanzen werden mit Alkohol ausgekocht und durch Lösen in Schwefelkohlenstoff gereinigt. — *Phenylphosphorwasserstoff* $C_6H_5P_4H$ ist ein dunkelgelbes amorphes Pulver von schwachem, an Phenylphosphin erinnerndem Geruch; er ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, wird durch verdünntes Chlor in Salzsäure, Phosphorchlorür und Phosphenylchlorid respective Phosphorchlorid und Phosphenyltetrachlorid, durch Salpetersäure in Phosphorsäure und Phosphenylsäure verwandelt. In gröfserer Menge bildet sich dieser Phosphorwasserstoff beim Stehen von Phosphenylchlorid an feuchter Luft. — Die *Substanz* $C_6H_5P_4H + C_6H_5PO_2$ besteht aus drusenförmig gruppirten Nadeln, die in Alkohol, Aether und Wasser sich nicht lösen und welche durch verdünntes Chlor in Phosphenyloxychlorid, Phosphorchlorür und Salzsäure, durch Salpetersäure in Phosphenylsäure und Phosphorsäure übergeführt werden. In reinem Chlorgas entzündet sich die Verbindung unter Abscheidung von Kohle. — *Diphenylphosphinsäure* krystallisirt wahrscheinlich triklin; bei 230° geht sie in das *Anhydrid* $[(C_6H_5)_2PO]_2O$ über. Ihr *Calciumsalz* $[(C_6H_5)_2PO]_2Ca + 3H_2O$ krystallisirt triklin und löst sich in heifsem Wasser schwerer als in kaltem. Der *Aethylester* bildet bei 168° schmelzende Nadeln. Durch Erhitzen mit Natronkalk geht die Säure in Benzol und Phosphorsäure über.

Nach W. Kelbe (1) ist *Naphtylphosphorchlorid* nicht unzersetzt destillirbar. Durch Wasser wird es in *naphtylphosphorige Säure* $C_{10}H_7PO_2H_2$ verwandelt; diese reinigt man durch Lösen in Natriumcarbonat, Ausfällen mit Salzsäure aus dieser Lösung und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser. Hierbei bleibt *Dinaphtylphosphinsäure* ungelöst zurück. *Naphtylphosphorige Säure* krystallisirt in kleinen, zu Warzen vereinigten Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in salzsäurehaltigem fast gar nicht löslich sind und die bei 125 bis 126°

(1) Ber. 1878, 1499.

schmelzen. In Alkohol löst sich diese Säure leicht, in Aether löst sie sich nicht. In Wasser schmilzt sie bereits unter 100°; ihre Lösung reducirt Silbersolution. — *Dinaphtylphosphinsäure* $(C_{10}H_7)_2PO_2H$ krystallisirt aus Alkohol in warzenförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 202 bis 204°. — *Diäthylnaphtylphosphin* $(C_{10}H_7)(C_2H_5)_2P$ entsteht, wenn man zu rohem, mit Benzol verdünntem Naphtylphosphorchlorid unter Abkühlung Zinkäthyl, welches gleichfalls mit Benzol verdünnt ist, allmählich zufliefsen läfst. Der nach dem Abdestilliren des Benzols bleibende Rückstand wird mit Salzsäure gekocht, die Lösung filtrirt und dann mit Natronlauge in geringem Ueberschusse versetzt. Durch Aether wird nun das neue Phosphin extrahirt; der Aetherauszug wird mit Chlorcalcium behandelt und dann der Aether, schliefslich im Kohlensäurestrom, abdestillirt. Das rückbleibende Diäthylnaphtylphosphin ist ein gelbes, widerlich riechendes Oel, welches über 360° unter theilweiser Zersetzung siedet. Mit trockenem Chlorwasserstoff geht es eine feste und eine flüssige Verbindung ein; durch Sauerstoff und durch Schwefel wird es erst bei höherer Temperatur unter Bildung syrupöser Substanzen angegriffen. Mit Jodäthyl vereinigt es sich zu *Triäthylnaphtylphosphoniumjodid* $P(C_{10}H_7)(C_2H_5)_3J$, welches aus Wasser in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 209° krystallisirt. — *Arsenchlorid* nimmt grofse Quantitäten von *Quecksilberdinaphtyl* auf und erwärmt sich damit plötzlich unter Abscheidung von Quecksilberchlorid. Die Reaction wird durch Erhitzen des Gemenges zu Ende geführt; das Reactionsproduct verdünnt man mit Benzol, filtrirt und destillirt es und behandelt den Rückstand erst mit Chlor, dann mit Wasser. Beim Erkalten der wässerigen Lösung scheiden sich farblose Nadeln von Naphtylarsinsäure $AsO_3(C_{10}H_{17})H_2$ ab, welche bei 197° schmelzen.

W. La Coste und A. Michaelis (1) behandelten *Arsenchlorür* (1 l) und *Benzol* (1/2 l) längere Zeit (40 Stunden) im Phosphenylapparat und erhielten beim Fractioniren des resul-

(1) Ber. 1878, 1883.

tirenden Productes unter anderem einen bei 240 bis 260° siedenden Antheil, der partiell zu einer blätterigen Masse erstarrte und aus Diphenyl und *Monophenylarsenchlorür* bestand. Da letzteres sich nicht reinigen liefs, wurde es durch Wasser und Chlor in *Monophenylarsinsäure* $C_6H_5AsO_3H_2$ verwandelt (1). Diese krystallisirt in Nadeln, die bei 158° unter Anhydridbildung erweichen; bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich die Säure unter Abscheidung von Arsen und Kohle. Durch Chromsäuremischung wird diese Substanz selbst bei längerem Kochen nicht angegriffen; durch Zink wird dieselbe weder in alkalischer noch in saurer Lösung reducirt. Die *Salze* der Alkalien und alkalischen Erden besitzen die Zusammensetzung $C_6H_5AsO_3HM'$ oder $(C_6H_5AsO_2H)_2O_2M''$; nur die schweren Metalle geben mit dieser Arsensäure normale Salze. Von den Salzen der Alkalien krystallisirt nur das *Ammonium*salz, dasselbe verwittert und verliert Ammoniak sehr schnell. Das *Calcium*salz krystallisirt in schwer löslichen perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen; das *Baryum*salz löst sich in kaltem Wasser leichter wie in warmem; wie das Calciumsalz ist es wasserfrei. Die Salze der schweren Metalle bestehen aus amorphen Niederschlägen. — *Monophenyltriäthylarsoniumjodid* (2) wurde durch Erhitzen von Monophenyldiäthylarsen mit Jodäthyl im geschlossenen Rohre erhalten. Es schmilzt bei 112 bis 113° und spaltet sich bei höherer Temperatur. Das *Chloroplatinat* besteht aus goldgelben Krystallblättchen; das *Chlorid*, zweckmäfsig aus dem Oxydhydrat dargestellt, besteht aus einer krystallinischen Masse. — *Monophenyldiäthylarsen* wurde aus Monophenylarsenchlorür und Zinkäthyl erhalten; nach dem Abdestilliren des Benzols, mit dem beide Substanzen verdünnt waren, scheidet sich auf Zusatz von Kalihydrat die neue Verbindung als Oel ab. — $As(C_6H_5)_2Cl$, *Diphenylarsenchlorür*, bildet sich neben Monophenylarsenchlorür; am zweckmäfsigsten wird es aus Quecksilberdiphenyl und Monophenylarsenchlorür (2 bis 3 Thl.) durch Erhitzen am Rückflufskühler

(1) JB. f. 1876, 800. — (2) JB. f. 1877, 874.

auf 270° erhalten. Hierbei entstehen Quecksilbermonophenylchlorid, Quecksilberchlorid und in geringer Menge *Triphenylarsin*. Die Menge des letzteren ist eine gröfsere, wenn die Reaction unterhalb 254° verläuft. Diphenylarsenchlorür ist ein schwach riechendes Oel, siedet im Kohlensäurestrom bei 333° ohne Zersetzung und besitzt bei 15° das spec. Gewicht 1,42231. Mit Chlor verbindet es sich zu *Diphenylarsentrichlorid* $As(C_6H_5)_2Cl_3$, welches aus Benzol in grofsen Tafeln krystallisirt. *Diphenylarsenchlorodibromid* besteht aus einer zähen fleischrothen Masse, die sich beim Umkrystallisiren aus Benzol zersetzt. *Diphenylarsenoxyd* $[As(C_6H_5)_2]_2O$ krystallisirt aus Aether in warzenförmigen Krystallen, die bei 91 bis 92° schmelzen. — *Diphenylarsenbromür*, ein gelbes Oel, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 356°. *Diphenylarsenoxychlorid* $[As(C_6H_5)_2Cl_2]_2O$, aus dem Oxyd und Chlor erhalten, ist ein weifses Pulver vom Schmelzpunkt 117°. Mit Wasser setzt es sich zu *Diphenylarsensäure* um; dieselbe ist eine schwache Säure, deren *Ammonium*salz beim Stehen über Schwefelsäure alles Ammoniak verliert. Ihre *Alkalisalze* und Salze der *Erden* sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das *Blei*salz bildet kleine seideglänzende Nadeln. — *Diphenyläthylarsin* $(C_6H_5)_2C_2H_5As$ ist ein farbloses, obstartig riechendes, bei 305° siedendes Oel. Sein *Chlorid* krystallisirt aus Benzol in langen Nadeln und zersetzt sich mit Wasser. *Diphenyldiäthylarsoniumjodid* $(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2JAs$ besteht aus farblosen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln, die bei 184° schmelzen und in Alkohol sich leicht lösen. Das *Chlorid* krystallisirt nicht, das *Chloroplatinat* in goldgelben Blättchen.

Dieselben (1) stellten *Triphenylarsin* dar durch *Erhitzen* von *Monophenylarsenoxyd* auf 180 bis 200° :

$$3\,AsOC_6H_5 = As_2O_3 + As(C_6H_5)_3.$$

Durch Destillation und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt bildet Triphenylarsin dünne zerbrechliche rhombische Tafeln, die bei 58 bis 59° schmelzen; die Verbindung siedet im Kohlen-

(1) Ber. 1878, 1887.

säurestrom über 360°. In Chlor- und Jodwasserstoffsäure ist sie unlöslich, in Aether und Benzol löst sie sich sehr leicht. Mit Jodäthyl vereinigt sie sich bei 100° nicht. — *Triphenylarsendichlorid* $As(C_6H_5)_3Cl_2$ krystallisirt in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 171°; bei 280° im geschlossenen Rohr spaltet es sich in Chlorbenzol und *Diphenylarsenchlorür*. *Triphenylarsenoxydhydrat* besteht aus Nadeln oder Tafeln, die bei 108° schmelzen und bei 105 bis 110° in das *Oxyd* (Schmelzpunkt 189°) übergehen. — Die *Verbindung* $As(C_6H_5)_3HgCl_2$ ist in Alkohol schwer, in Wasser fast nicht löslich; beim Kochen mit wässeriger Kalilauge verwandelt sie sich in Triphenylarsenhydroxyd unter Abscheidung von Quecksilber; kaltes alkoholisches Kalihydrat und Schwefelwasserstoff zerlegen die Verbindung in ihre Componenten.

Nach Denselben (1) besteht *o-Monotolylarsenchlorür* $AsCl_2C_7H_7$ aus einer farblosen Flüssigkeit, die im Kohlensäurestrom unzersetzt bei 264 bis 265° siedet. *o-Monotolylarsentetrachlorid* $AsCl_4C_7H_7$ ist eine gelbe Flüssigkeit von Honigconsistenz. — *p-Monotolylarsenchlorür* schmilzt bei 31° und siedet im Kohlensäurestrom bei 267°. Das entsprechende *Tetrachlorid* erstarrt bei schwacher Abkühlung vollständig. Aus den Chlorüren werden durch Kochen mit Natriumcarbonatlösung die *Monotolylarsenoxyde* erhalten; die anfangs harzartigen Massen werden nach dem Auswaschen in Alkohol aufgenommen; die Lösung verdampft und den Rückstand extrahirt man mit Aether; die Oxyde bleiben als weiſse, bei vorsichtigem Erhitzen schmelzende Pulver zurück. Die Orthoverbindung erweicht bei 145 bis 146°, die Paraverbindung bei 156°, bei höherer Temperatur bildet sich arsenige Säure; aus der Paraverbindung entsteht dabei ein *p-Tritolylarsin*, welches aus Aether in feinen, bei 129 bis 130° schmelzenden Blättchen krystallisirt. — Die *Monotolylarsinsäuren* sind in heiſsem, vorzüglich in salzsäurehaltigem Wasser und in Alkohol leicht löslich; die verfilzten Nadeln der

(1) Ber. 1878, 1888.

o-Säure schmelzen bei 159 bis 160° vollständig; das *o-Silbersalz* $C_7H_7AsO_3Ag_2$ besteht aus einem amorphen Niederschlag. — Die *p-Säure* krystallisirt in langen Nadeln, die erst über 300° sich unter Bräunung zersetzen. Das beim Kochen mit Alkohol krystallinisch werdende Silbersalz besitzt die normale Zusammensetzung. — *o-Quecksilberditolyl* schmilzt bei 107°, *p-Quecksilberditolyl* bei 235°; sie lassen sich durch Benzol von einander trennen.

Alkaloïde.

How (1) charakterisirt das Verhalten einiger *Alkaloïde* und anderer Substanzen gegen *Schwefelsäure* und *Eisenchlorid*, einzeln oder gleichzeitig zugesetzt.

Von A. **Meyer** (2) sind die *Absorptionsspectra* der Lösungen von *Brucin*, *Morphin*, *Strychnin*, *Veratrin* und *Santonin* beschrieben und graphisch dargestellt worden.

A. W. **Blyth** (3) beschreibt einen Apparat zur Bestimmung der Temperatur, bei der ein sublimationsfähiger Körper sich zu verflüchtigen beginnt und hat mit demselben den Schmelz- und den Verflüchtigungspunkt einiger Alkaloïde sowie anderer Körper bestimmt.

Ch. T. **Kingzett** (4) bespricht die Arbeit von **Schmiedeberg** und **Harnack** (5) über das *Muscarin* und äufsert theoretische Bedenken gegen die von jenen gebrachten Mittheilungen.

F. G. **Greene** (6) hat an Stelle der von **Stenhouse** (7) empfohlenen Methode, das *Caffeïn* in der *Guarana* zu bestimmen, folgendes Verfahren, das auch zur Darstellung des Alkaloïds vortheilhaft verwendet werden kann, versucht: Die gepulverte

(1) Chem. News **37**, 244. — (2) Arch. Pharm. [3] **12**, 413. — (3). Chem. News **37**, 167; Chem. Soc. J. **33**, 313; Dingl. pol. J. **230**, 94. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 998. — (5) JB. f. 1876, 804. — (6) Pharm. J. Trans. [3} **8**, 87. — (7) JB. f. 1856, 815.

Guarana wird mit der dreifachen Menge feinstgepulverter Bleiglätte gemischt und mit der 35 fachen Menge Wasser gekocht. Nach dem Erkalten wird das vollkommen klare Filtrat mit Schwefelwasserstoff zersetzt und durch Eindampfen des Filtrats eine erste und eine zweite Krystallisation von reinem Caffeïn gewonnen. Greene erhielt so 5,05 Proc. Caffeïn, während Stenhouse 5,04 Proc. fand.

Donker, Treumann und Dragendorff (1) theilen mit, daſs die Cacaoschalen mit Vortheil auf *Theobromin* verarbeitet werden können. Sie empfehlen hierzu dieselben mit Wasser auszukochen, den durch Filtration und Pressen erhaltenen Auszug mit Bleiessig zu fällen, das mit Schwefelsäure entbleite Filtrat zu concentriren, mit gebrannter Magnesia endlich einzudampfen und dem Rückstand mit 80 procentigem Alkohol das Theobromin zu entziehen, das dann durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. 4 bis 5 kg Schalen lieferten so 13,5 g farbloses Präparat.

Treumann (2) hat constatirt, daſs die *Murexidprobe* des *Theobromins* nur dann sicher gelingt, wenn das Verdunsten der Chlorwasserlösung so rasch als möglich und nicht unter 100° geschieht, wo dann die Menge des Chlorwassers ziemlich gleichgültig ist. Er bestimmte die Löslichkeit des Theobromins mit dem Apparat von V. Meyer (3) für Wasser von 100° mit 1 : 148,5, für Wasser von 17° mit 1 : 1600, für siedenden absoluten Alkohol mit 1 : 422,5, für absoluten Alkohol von 17° mit 1 : 4284, für siedendes Chloroform mit 1 : 105.

Bentley (4) beschreibt eine *Opiumsorte* aus Shanghai.

Pharm. J. Trans. (5) bringt Mittheilungen über die *Opiumgewinnung* in China.

B. S. Proctor (6) liefert eine pharmakognostische Beschreibung des türkischen *Opiums*.

(1) Arch. Pharm. [3] **13**, 1; Dingl. pol. J. [2] **229**, 486. — (2) Arch. Pharm. [3] **13**, 5. — (3) JB. f. 1875, 36. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **8**, 688. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 246. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 178.

H. Smith (1) beschreibt unter dem Namen *Gnoscopin* eine neue Opiumbase, die aus den Mutterlaugen der Narcotinreinigung gewonnen wird. Es bildet lange weifse Nadeln, die unter Zersetzung bei 233° schmelzen, sich in 1500 Thl. kaltem Alkohol lösen, leicht löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, nicht in alkalischen Flüssigkeiten und Fuselöl löslich sind. Es liefert gut krystallisirende, sauer reagirende Salze, so ein krystallwasserhaltiges Hydrochlorid und ein Platindoppelsalz; concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die auf Zusatz von einer Spur Salpetersäure carminroth wird. Seine Zusammensetzung dürfte $C_{34}H_{36}N_2O_{11}$ sein.

Nach D. Lindo (2) wird in kalter Schwefelsäure gelöstes *Codeïn* auf Zusatz von Eisenchlorid schön blau gefärbt, ähnlich dem Cuproxydammoniak, *Morphin* indigblau. Beide Farben verschwinden auf Zusatz von etwas Wasser und gehen in ein Röthlichgelb über, das beim Morphin etwas dunkler ist. Die Reactionen sind sehr empfindlich.

Nach O. Hesse (3) gelingt die *Codeïnreaction* mit reiner Schwefelsäure (farblos) und eisenoxydhaltiger Schwefelsäure (blaue Färbung) nur dann, wenn man ganz fein gepulvertes Alkaloïd anwendet und etwa 2 bis 3 mg in 1 bis 1,5 ccm H_2SO_4 löst. Werden grofse Krystalle genommen so ist die Reaction immer unsicher.

M. Rozsnyay (4) bespricht die *Werthbestimmung* der käuflichen *China*basen mittelst des Polarisationsapparates.

G. Rössig (5) hat die *Verbreitung* der einzelnen *Cinchonaarten* in Südamerika auf einer Landkarte ersichtlich gemacht.

Ueber die *Cultur* der *Chinapflanzen*, den Gehalt derselben an Alkaloïden in qualitativer und quantitativer Beziehung handelt ein Artikel von H. Wood (6), der die Chinacultur Bengalens, dann J. L. Macmillan (7), der jene von Ceylon bespricht,

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 82. — (2) Chem. News 37, 158. — (3) Arch. Pharm. [3] 13, 330. — (4) Studien über qualit. u. quantit. Analyse der Chinaalkaloïde, Arad 1878 durch Dingl. pol. J. [2] 230, 285. — (5) Arch. Pharm. [3] 13, 97. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 9, 621 u. 638. — (7) Ebend. [3] 9, 829.

endlich ein Dritter (1), der den officiellen Bericht über den Cinchonabau Japans wiedergiebt. Dasselbe Thema bespricht *Pharm. J. Trans.* [3] **8**, 831.

O. Hesse (2) hat jene Chinarinden untersucht, aus denen seiner Zeit Delondre sein *Chinidin* abschied, das, wie Hesse (3) zu wiederholtenmalen hervorhob, nicht Pasteur's, sondern Winkler's Chinidin sein muſs. Es hat sich nun herausgestellt, daſs sämmtliche Rinden (Quinquina rouge de Mutis, Quinquina jaune de Mutis, Quinquina rouge vif, Quinquina rouge pâte, Quinquina pitayo) kein Conchinin (Pasteur's Chinidin) oder nur Spuren desselben (Quinquina pitayo, 0,21 Proc. desselben) enthielten, so daſs Seine oben angeführte Meinung auſser Zweifel gesetzt wird.

W. Stöder (4) hat eine Collection von *Chinarinden*, deren Abstammung und Echtheit verbürgt ist, auf ihren *Gehalt an Alkaloïden* untersucht. Er theilt auch die Methode mit, deren Er sich hierbei bediente.

Auch D. Howard (5) hat in verschiedenen Cinchonaarten den Gehalt an Alkaloïden bestimmt und die Resultate Seiner Analysen mitgetheilt.

O. Hesse (6) wahrt in Folge eines Artikels von Rice (7) diesem gegenüber Seine Priorität, eine Reihe von Mittheilungen über *Alkaloïde* betreffend und wendet sich auch gegen die von letzterem vorgeschlagene Nomenclatur der *Chinabasen*.

J. B. Smith (8) bespricht die Werthbestimmung von *Chinarinden* vermittelst *Chamäleonlösung*.

J. E. de Vrij (9) beschreibt die Rinde der Cinchona pubescens, die 9,47 Proc. Alkaloïde, darunter 5,728 Proc. Chinin = 7,637 krystallisirtes Chininsulfat enthielt. Auch J. E. Howard berichtet darüber (10).

(1) Pharm. J. Trans. [3] **8**, 774. — (2) Ann. Chem. **192**, 189, 362. — (3) JB. f. 1877, 888. — (4) Arch. Pharm. [3] **12**, 243. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **8**, 1. — (6) Ber. 1878, 1549. — (7) New Remedies, April- und Maiheft. — (8) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 214. — (9) Pharm. J. Trans. [3] **8**, 805. — (10) Ebendaselbst [3] **8**, 825.

O. Hesse (1) modificirt die *Chininprobe* vermittelst Aether und Ammoniak in folgender Weise : 0,5 g *Chininsulfat* werden in 10 ccm Wasser von 50 bis 60° eingetragen, tüchtig geschüttelt, nach zehn Minuten werden 5 ccm abfiltrirt, in einem Probirglase mit 1 ccm Aether übergossen, 5 Tropfen Ammoniak zugefügt und das verkorkte Gefäfs geschüttelt. Es mufs vollständige Lösung erfolgen, wenn das Chinin rein oder mit höchstens 0,25 Proc. Cinchoninsulfat, 0,5 Proc. Conchinin- und 1 Proc. Cinchonidin- oder Homocinchonidinsulfat vermengt ist. *Chininchlorhydrat* kann in derselben Weise geprüft werden, wenn es zuvor in neutrales Sulfat verwandelt wurde, indem man 0,5 g desselben mit 0,25 g Glaubersalz in 10 ccm Wasser wie oben beschrieben löst.

F. Schrage (2) bespricht *mikroskopische* Reactionen der *Chinaalkaloïde* mit *Sulfocyankalium*. Dieselben sind ihrer Natur nach im Auszuge nicht mittheilbar, zumal ohne die beigefügten Abbildungen kaum verständlich. Auch O. Hesse (3) erörtert ausführlich diesen Gegenstand und besonders die Möglichkeit, durch mikroskopische Prüfung die Verunreinigungen der Alkaloïde zu erkennen. Einen praktischen Werth mifst Hesse dieser Methode nicht zu, findet auch zum Theil andere Bilder als wie sie Godeffroy (4) beschrieb.

O. Hesse (5) macht bei Wiedergabe Seines Artikels über Chinaalkaloïde (6) noch darauf aufmerksam, dafs Godeffroy's mikroskopische *Bilder* des *Cinchonidins* lebhaft an das Homocinchonidin erinnern, dafs übrigens, wie vielleicht auch hier, beim *Chinin* die Form der Krystallisationen wesentlich von der relativen Menge von Chininsalz und Sulfocyankalium abhängt. Schliefslich wendet Er sich gegen die vom chinologischen Congrefs 1877 in Amsterdam empfohlene Pasteur'sche *Nomenclatur* der *Chinabasen*.

(1) Arch. Pharm. [3] **13**, 490. — (2) Arch. Pharm. [3] **13**, 25. — (3) Ebendaselbst [3] **13**, 481. — (4) JB. f. 1877, 888. — (5) Arch. Pharm. [3] **12**, 313. — (6) JB. f. 1877, 888.

Butlerow und **Wischnegradsky** (1) theilen die vorläufigen Resultate einer Untersuchung über Einwirkung von *Alkalien* auf *Chinabasen* mit. Unter Reactionsbedingungen, bei denen die Spaltung der Alkaloïde wie es scheint glatt und stufenweise erfolgt, entsteht aus dem *Cinchonin* in der ersten Phase reichlich Chinolin, das zwischen 240 und 250°, hauptsächlich bei 243° (uncorrigirt) überging, und ein festes Product, das wieder in eine zweite flüchtige Base vom Siedepunkt 170 bis 175° und wahrscheinlich der Pyridinreihe angehörig, sowie in flüchtige Säuren zerfällt, unter denen Essig- und Buttersäure, dann vielleicht auch Propionsäure befindlich sind. Die Ausbeuten sind sehr befriedigend. — *Chinin* giebt unter ähnlichen Verhältnissen nicht Chinolin, sondern eine um etwa 40° höher siedende flüchtige *Base*, sonst aber dieselben Zersetzungsproducte wie das Cinchonin. Diese Base giebt ein gut krystallisirendes, nicht zerfliefsliches Chlorwasserstoffsalz zum Unterschied vom *Chinolin*, dessen *Chlorhydrat* die entgegengesetzten Eigenschaften zeigt.

Lubawin (2) macht im Anschlufs an die vorige Mittheilung darauf aufmerksam, dafs Er schon früher, gelegentlich der Darstellung von *Chinolin* nach der **Greville-Williams**'schen Methode (3), ein Säuregemenge erhielt, das Silberbestimmungen zufolge Buttersäure und deren niedere Homologe, dann aber auch entweder höhere Homologe oder Säuren anderer Reihen enthielt. Eine derselben lieferte gelbgefärbte Salze.

J. **Jobst** (4) stellte die Zusammensetzung verschiedener *Chinintannate* fest. Der Wassergehalt derselben war, wenn auch nicht gleich, so doch nur wenig abweichend (7,2 bis 11,4 Proc.). Der Chiningehalt wurde aber als sehr wechselnd gefunden (7,4 bis 31,37 Proc.). Aufserdem stellte es sich heraus, dafs viele Chinintanninverbindungen des Handels nur wenig Chinin, dafür andere Chinabasen, besonders Cinchonidin enthalten. Ein von Ihm selbst durch Fällen von Chininchlorhydrat

(1) Ber. 1878, 1253 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **30**, 26 (Corresp.). — (2) Ber. 1878, 1254 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] **30**, 28. — (3) JB. f. 1855, 548. — (4) Arch. Pharm. [2] **12**, 331; Pharm. J. Trans. [3] **9**, 206.

mit gerbs. Ammon erhaltenes Tannat besitzt die Formel (Gerbsäure = $C_{14}H_{10}O_9$) $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $2\,C_{14}H_{10}O_9 + 4\,H_2O$, ein nach Vorschrift der deutschen Pharmacopöe erzeugtes, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $3\,C_{14}H_{10}O_9 + 8\,H_2O$. Es zeigte sich, dafs die Tannate je nach Verhältnifs ihrer Componenten sehr wechselnde Zusammensetzung haben, und zwar sind die geschmacklosen Tannate die chininärmsten, gleichzeitig die gerbsäurereichsten. Die Analyse der erwähnten Verbindungen gelang am leichtesten durch Behandlung mit frisch bereitetem Aetzkalk, Eintrocknen am Wasserbad und Extrahiren mit Chloroform, eben so sicher doch umständlicher durch Umsetzen mit Bleisulfat, gelöst in basisch-weins. Ammon und Extrahiren mit Aether. Andere Methoden führten nicht oder nur schwierig zum Ziele. Die erst beschriebene empfiehlt Jobst zur Werthbestimmung der Handelspräparate.

W. Ramsay und J. J. Dobbie (1) haben das *Chinin* in der Weise mit Kaliumpermanganat (2) *oxydirt*, dafs ein inniges Gemisch von 5 g Chinin und 50 g $KMnO_4$ in 500 g Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst wurde, was unter Wärmebildung erfolgte. Die vom Manganoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure neutralisirt, mit Bleinitrat gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die erhaltene Säurelösung zur Trockne verdampft, wobei sich in beträchtlicher Menge eine rothe Substanz, wahrscheinlich das *Chinetin* von Marchand, abschied. Die von letzterem befreite Säurelösung siedend mit Silbernitrat gefällt und der Niederschlag abermals mit Schwefelwasserstoff zersetzt lieferte beim Abdunsten über Schwefelsäure schöne weifse Prismen der *Dicarbopyridensäure* $C_7H_5NO_4$, vom Zersetzungspunkt 250 bis 251°, die identisch mit der aus dem Picolin gewonnenen (3) ist. Beide geben erhitzt den Pyridingeruch und färben Ferrosulfatlösung roth. Die oben erwähnte rothe Substanz bildet sich dann reichlich, wenn die Oxydation

(1) Ber. 1878, 324; Chem. News 37, 37; Chem. Soc. J. 1878, 1, 102. — (2) Cloëz und Guignet, JB. f. 1858, 171. — (3) JB. f. 1877, 436.

des Chinins in der Kälte vorgenommen, verschwindet aber fast gänzlich, wenn hierbei erwärmt wird. Direct mit Kaliumpermanganat behandelt entsteht aus derselben wahrscheinlich gleichfalls Dicarbopyridensäure, doch nur in sehr geringer Menge. — Eine derselben sehr ähnliche, wenn nicht identische Säure entsteht durch die analoge Reaction aus dem *Cinchonin*, daneben aber noch eine zweite, bisher nicht näher beschriebene Verbindung saurer Natur.

Ad. Claus und Buchler (1) haben aus käuflichem *Homocinchonidinsulfat* die freie Base derart rein dargestellt, daſs das Salz wiederholt aus Wasser krystallisirt und aus der beim Erkalten entstehenden Masse die prismatischen Krystalle ausgelesen wurden. Nach dem Verschwinden der letzteren wurde vermittelst Chlorbaryum die Salzsäureverbindung erhalten, welche nach dem Entfärben mit Thierkohle durch Ammoniak zersetzt und die so erhaltene Base aus Alkohol krystallisirt wurde. Sie stellte groſse farblose glasglänzende Krystalle dar vom Schmelzpunkt 203 bis 205° (uncorr.), der also dem des Cinchonidins, 206,5° (corr.), sehr nahe kommt. Die Zusammensetzung derselben ist $C_{19}H_{22}N_2O$. Mit 1 Mol. *Aethyljodid* zusammengebracht entsteht schon nach eintägigem Stehen des Gemisches, rascher beim Erhitzen der alkoholischen Lösung die Verbindung $C_{19}H_{22}N_2O, C_2H_5J$, die in kaltem Wasser schwer, leicht in heiſsem und Alkohol, nicht in Aether löslich ist, in langen farblosen Nadeln krystallisirt und bei 261° (uncorr.) unter Bräunung schmilzt. Mit Silberoxyd behandelt geht sie in eine in Wasser sehr leicht lösliche, schwer krystallisirende quaternäre Ammoniumbase über, die begierig Kohlensäure anzieht und deren Platindoppelsalz in der Kälte gefällt die Formel $C_{19}H_{22}N_2O . C_2H_5Cl . HCl . PtCl_4 + 2 H_2O$ besitzt und Prismen darstellt; 1 Mol. Wasser entweicht bei 105°, das zweite bei 150°. — Silbersalze setzen obiges Jodid leicht um, es entsteht Jodsilber und das entsprechende Salz der äthylirten Base. — Durch verdünnte Säuren wird sie

(1) Ber. 1878, 1820.

unter Abscheidung eines rothbraunen, trocken metallglänzenden *Perjodids* der Formel $C_{19}H_{22}N_2O . C_2H_5J . J_2$ zersetzt, gleichzeitig bilden sich auch Salze der äthylirten Base und schweflige Säure, so dafs die Reaction dargestellt werden kann durch :

$$3 (XC_2H_5J) + 2 H_2SO_4 = XC_2H_5J . J_2 + (XC_2H_5)_2SO_4 + H_2O + H_2SO_3 \text{ (1)}.$$

Das Perjodid entsteht auch durch Versetzen einer wässerigen Lösung der Jodäthylverbindung mit Jod. — Wird das *Aethyljodidhomocinchonidin* mit Kalilauge behandelt, so bildet sich schon in der Kälte, rascher bei 6 bis 8 stündigem Kochen mit concentrirter Lauge, ein auf der Flüssigkeit schwimmendes Oel. Dieses in Aether aufgenommen, hinterläfst beim Abdunsten einen nach einiger Zeit krystallisirenden Rückstand, der abgeprefst und vermittelst Thierkohle aus wässerigem Weingeist krystallisirt in langen glänzenden weifsen Nadeln erscheint, die bei 90 bis 91° (uncorr.?) unzersetzt schmelzen. Sie sind *Aethylhomocinchonidin* $C_{21}H_{26}N_2O$, liefern leicht lösliche, schwer krystallisirbare neutrale Salze und ein in mikroskopischen Blättern erhaltbares Platindoppelsalz der Formel $C_{21}H_{26}N_2O . 2 HCl . PtCl_4 + H_2O$. Mit Jodäthyl bildet dasselbe eine in langen seideglänzenden Nadeln krystallisirte Verbindung vom Schmelzpunkt 263°, die einer Jodbestimmung nach die Formel $C_{21}H_{26}N_2O . C_2H_5J$ besitzt. — Claus hat constatirt, dafs die beschriebene Reactionsfähigkeit durch Kalilauge allen Jodäthylverbindungen der Chinabasen zukommt, dafs sie auch bei solchen Ammoniumjodiden beobachtet wird, die entweder einen aromatischen Rest, wie *Phenyltrimethylammoniumjodid*, oder aber einen ungesättigten enthalten, wie *Allyltrimethylammoniumjodid*, nicht aber bei Tetramethylammoniumjodid und anderen. Dafs die Alkylhalogenverbindungen der Chinabasen sich mit Silberoxyd behandelt anders verhalten als gegen Kalihydrat, kann durch die Structur ihrer Kohlenstoffkerne, aber auch durch die Natur ihres zweiten Stickstoffatoms bedingt sein. Jedenfalls sind jene Diamine. Es gelingt nämlich leicht, sie mit 2 Mol. Alkylhalogenen zu verbinden,

(1) $X = C_{19}H_{22}N_2O$.

wenn sie mit einem Ueberschufs derselben im verschlossenen Gefäfs erhitzt werden. So wurde das *Dijodäthylhomocinchonidin* in prachtvoll goldgelben durchsichtigen Krystallen vom Zersetzungspunkt 255° erhalten, die leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, nicht in Aether löslich sind. Es besitzt die Formel $C_{19}H_{22}N_2O . C_2H_5J)_2 + H_2O$ und verliert das Wasser bei 105°. Mit Silberoxyd behandelt liefert es eine in Wasser äufserst leicht lösliche Base, mit Kalilauge einen braunen öligen Körper. Auch das *Cinchonin* giebt eine *Dijodäthyl*verbindung, die aus Wasser in prachtvollen bernsteingelben Krystallen anschiefst.

J. E. de Vrij (1) fand in verschiedenen Sorten von *Chinidinsulfat* (Conchinin nach Hesse) stets Krystallwasser, der Zusammensetzung $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 2H_2O$ entsprechend, nur ein Handelsproduct war nahezu wasserfrei, was dafür spricht, dafs das reine Sulfat sein Wasser, das bei 100° vollständig entweicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht verliert. Zur Prüfung des Sulfats empfiehlt Er, 1 g desselben in 50 g heifsem Wasser zu lösen und mit 0,5 g Jodkalium zu versetzen. Das von dem sandig ausgeschiedenen Chinidinhydrojodid getrennte Filtrat mufs mit Ammoniak versetzt klar bleiben. Ist Cinchonin oder Cinchonidin anwesend, so ist der Jodkaliumniederschlag überdiefs harzig.

O. Hesse (2) hebt mit Hinblick auf diese Mittheilung hervor, dafs das *Conchininsulfat* stets der Formel $2 C_{20}H_{24}N_2O_2, H_2SO_4 + 2 H_2O$ entsprechend zusammengesetzt im Handel vorkommt, sein Krystallwasser aber erst verliert, wenn es auf 120° erhitzt ist und an feuchter Luft rasch wieder anzieht. Zur *Prüfung* des *Conchininsulfats* (3) auf seine Reinheit empfiehlt Er (siehe de Vrij oben) (4) 0,5 g Sulfat mit 10 ccm Wasser auf 60° zu erwärmen, 0,5 g reines Jodkalium zuzusetzen, die Masse einigemal umzurühren und nach einer Stunde zu filtriren. Das Filtrat soll mit Ammoniak versetzt klar bleiben. Um die Ab-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 745; Monit. scientif. [3] 9, 695. — (2) Ber. 1878, 1162. — (3) Auch Arch. Pharm. [3] 13, 495. — (4) JB. f. 1875, 960.

wesenheit von anorganischen Salzen zu constatiren werden 1 g Sulfat mit 7 ccm eines Gemisches von 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. 97 volumprocent. Alkohol übergossen, worauf eine klare Lösung resultiren soll. Das *Conchininsulfat* ist schon in reinem *Chloroform* sehr leicht löslich. Die Lösung wird im Dunkeln, stärker noch am *Licht* dunkel. Mit wenig Wasser geschüttelt wird letzteres schwach sauer und fluorescirend, ohne dafs das Alkaloïd wesentlich verändert wird. Wie es scheint kann also das Chloroform das fragliche Salz in freie Base und saures Salz zerlegen. — Schaer's grün *fluorescirende Chinidinlösung* (1) enthält, wie Hesse experimentell feststellt, kein Conchinin, sondern mit Chinin verunreinigtes Cinchonidin.

Personne und Guillochin (2) haben beobachtet, dafs intern applicirtes *Chinin* im Harn als *Chinidin* (wohl Conchinin?) aufgefunden wird. Ueber die Reinheit des Chinins wird nichts angegeben.

Wenn nach A. B. Prescott (3) *Chininsulfat* mit Aetznatron oder Ammoniak ausgefällt und der Niederschlag am Filter bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction ausgewaschen wird, geht im ersten Fall 2,9 Proc., im zweiten 10,6 Proc. des Alkaloïds in's Filtrat über, das beidemal auf einen geringen Zusatz des Fällungsmittels hin getrübt wird. Reines Wasser löst bei sehr langsamem Waschen des Chinins pro ccm 0,000216 g, Natriumsulfatlösung löst 0,0002 g Chinin. Bei der Bestimmung des Chinins durch Fällung mit *Kaliumquecksilberjodid* (Meyer'sches Reagens) berechnet sich auf 2,9 g des bei 100 getrockneten Niederschlages 1 g bei 100° getrocknetes Chinin, bei der Fällung mit *phosphormolybdäns*. Natrium aus 3,665 g des bei 70° getrockneten Niederschlages (bei 100° zersetzt er sich schon) 1 g bei 100° getrocknetes Chinin. *Chininmonohydrat löst* sich in 21 Thl. reinem Aether. In verschiedenen Proben von käuflichem *Chinineisencitrat* fand Er den Alkaloïd-

(1) JB. f. 1876, 141. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 9, 125. — (3) Monit. scientif. [3] 8, 1403.

gehalt zwischen 5,2 und 12,2 Proc. und constatirte gleichzeitig die Anwesenheit von Schwefelsäure.

Wenn nach Drygin (1) 396,5 Thl. salzs. Chinin mit etwa 250 Thl. Salzsäure von 1,07 spec. Gewicht in Lösung gebracht und hierin 60 Thl. Harnstoff (rein) aufgelöst werden, krystallisirt nach einiger Zeit eine Doppelverbindung von *salzs. Chininharnstoff* in harten weifsen sechsseitigen Prismen ohne Endflächen, die bei gewöhnlicher Temperatur in derselben Gewichtsmenge Wasser löslich, nicht hygroskopisch sind, bei 70 bis 75° schmelzen und dabei etwa 10 Proc. H_2O verlieren, das aber leicht wieder aufgenommen wird. Das Salz enthält 69 Proc. Chinin, es eignet sich seiner Leichtlöslichkeit halber besonders bei subcutanen Injectionen, wird aber auch intern verwendet und sehr gut, ohne dafs die bekannten Nebenwirkungen auftreten, vertragen. Aufser diesem Salz, dem Chininum dimuriaticum carbamidatum, können noch Verbindungen von je 1 Mol. saurem salzs. Chinin mit $^1/_2$ und 2 Mol. Harnstoff erhalten werden. Auch das *Chinidin* (Conchinin) liefert solche, *Cinchonin* und *Cinchonidin* aber nicht. — Die letzten Mutterlaugen der beschriebenen Doppelverbindung enthalten ein neues Alkaloïd (2), das *Cinchonichin*, das durch Ausfällen mit Ammoniak gefällt, durch Behandeln mit Aether gereinigt, dann aus Chloroform umkrystallisirt wird. Das Cinchonichin (3) unterscheidet sich vom Cinchonidin dadurch, dafs es bedeutend leichter in Aether und Chloroform löslich ist, sein Sulfat ist gleichfalls viel löslicher in Wasser als das des Cinchonidins. Die übrigen mitgetheilten Eigenschaften stimmen mit denen des Cinchonidins sehr nahe überein.

Zd. H. Skraup (4) hat die *Zusammensetzung* des *Cinchonins*, wie es aus verschiedenen Handelsproducten und in mehreren Fractionen rein dargestellt wurde, mit $C_{19}H_{22}N_2O$ gefunden, mit welcher Formel die Zusammensetzung des aus heifser verdünnter Salzsäure in Blättern krystallisirenden *Platinsalzes*, das voll-

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **17**, 449. — (2) Ebendaselbst, 452. — (3) Dessen Individualität bedarf wohl noch der Bestätigung. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **78**, Juliheft; im Ausz. Ber. 1878, 1516.

kommen lufttrocken wasserfrei ist, dann die des neutralen *Sulfats*, *Chlorhydrats* und *Jodhydrats* sehr gut übereinstimmen. Der Schmelzpunkt des reinen Cinchonins liegt scharf bei 260° uncorr., corr. 268,8°, also höher als gewöhnlich angenommen wird. Die von Caventou und Willm (1) als *Hydrocinchonin* beschriebene Base kann durch weitgehende fractionirte Krystallisation des Cinchoninsulfats resp. Tartrats, wenn auch nicht ganz rein, gewonnen werden und war in ziemlich gleicher Menge in jedem Cinchonin des Handels nachweisbar. Durch Behandlung mit verhältnifsmäfsig geringen Mengen von Kaliumpermanganat wird sie von noch anhängendem Cinchonin vollständig befreit und ist dann identisch mit dem nach dem Verfahren von Caventou und Willm dargestellten Alkaloïd. Es wird für sie der Name *Cinchotin* vorgeschlagen, da sie mit den direct darstellbaren Hydroderivaten des Cinchonins nicht identisch ist. Ihre Zusammensetzung ist $C_{19}H_{24}N_2O$. Ihr Schmelzpunkt 268° uncorr., 277,3° corr. Durch blofse fractionirte Krystallisation erhaltenes Cinchotin besitzt einen etwas niederen Schmelzpunkt, 261 bis 264° uncorr., auch enthält sein Sulfat nur 2 Mol. H_2O. Das reine *Cinchotinsulfat* $(C_{19}H_{24}N_2O)_2H_2SO_4$ besitzt lufttrocken $11^1/_2$ Mol. H_2O, ganz unverwittert wahrscheinlich 12; verwittert sehr leicht, wasserfrei zieht es rasch 2 Mol. H_2O wieder an. Es bildet lange dünne spröde Nadeln; mit etwas Schwefelsäure auf 100 bis 110° erhitzt schmilzt es und enthält dann nicht mehr Cinchotin, sondern eine in Aether leicht lösliche amorphe Base, die wahrscheinlich jenem gleich zusammengesetzt sein dürfte, das *Cinchoticin*. *Cinchotinplatindoppelsalz* $C_{19}H_{24}N_2O . H_2Cl_6Pt$ ist wasserfrei und bildet orangerothe körnige Krystalle. Skraup weist nach, dafs Cinchoninfractionen gewonnen werden können, die sehr viel Cinchotin (bis 80 Proc.) bei der Oxydation mit so wenig Chamäleonlösung liefern, dafs darum schon die von Hesse (2) veröffentlichte Bildungsweise des Cinchotenins aus Cinchonin unmöglich

(1) JB. f. 1869, 719. — (2) JB. f. 1878, 793.

ist, während andere nur Spuren von Cinchotin liefern, das, obwohl seine Löslichkeit wie die seiner Salze vom Cinchonin ziemlich abweicht, dem letzteren doch überaus hartnäckig anhaftet. Der von Hesse (1) ausgesprochenen Vermuthung, das von Ihm untersuchte Cinchonin sei Homocinchonin, tritt Er entgegen.

Derselbe (2) hat gefunden, dafs bei der Oxydation des Cinchonins neben dem unangegriffen bleibenden Cinchotin, wie schon Caventou und Willm mittheilten und Hesse bestätigte, Cinchotenin, neben diesem aber reichlich Ameisensäure, sonst nicht die Spur einer Fettsäure gebildet werde. Die *Carboxycinchoninsäure* (3) entsteht stets nur bei heftigeren Reactionen, so dafs sie, dann die mit ihr nach Weidel (4) identische Cinchoninsäure und die sauren Abkömmlinge der letzteren, jedenfalls aus dem Cinchotenin deriviren. Die Darstellung des Cinchotenins wird am zweckmäfsigsten so vorgenommen, dafs 10 g Cinchonin in 4,5 g concentrirter Schwefelsäure und 100 g Wasser gelöst unter stetem Umrühren und Kühlen mit etwa 285 ccm einer Chamäleonlösung von 5 Proc. Gehalt versetzt werden. Die vereinigten Oxydationsflüssigkeiten werden durch Filtration und Pressen vom Manganniederschlage getrennt, hierauf durch Zusatz von Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction das Cinchotin gemengt mit etwas Manganhydroxyd gefällt, das Filtrat nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure und schliefslich mit Kohlensäure eingeengt und mit viel Alkohol versetzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols aus der vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat getrennten Lösung, eventuell Eindampfen am Wasserbad, krystallisirt das Cinchotenin in wenig gefärbten undeutlichen Individuen, deren Mutterlauge noch fernere Krystallisationen liefert. Aus Wasser wie aus verdünntem Alkohol kann das rohe Cinchotenin nur sehr schwierig gereinigt werden, die reineren Fractionen bleiben in der Regel in den Mutterlaugen. Am zweckmäfsigsten ist es, in der kochenden Lösung reines Blei-

(1) JB. f. 1877, 884. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, Juliheft; Ber. 1878, 1516. — (3) JB. f. 1869, 719. — (4) JB. f. 1874, 868.

carbonat aufzuschlämmen und dasselbe mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung liefert dann nahezu vollständig weifse Krystalle, die meist weifse, in der Regel zu Blättern verwachsene Nadeln darstellen. Sie schmelzen bei 197 bis 198° corr. und sintern schon bei 180°. Die wässerige Lösung schimmelt leicht, wird von Silber- und Kupfersalzen gefällt, die concentrirtere auch von Bleiessig. Die Analyse lieferte der von Caventou und Willm schon angegebenen Formel $C_{18}H_{20}N_2O_3$ entsprechende Zahlen. Der Wassergehalt schwankte zwischen 3 und 3½ Mol. H_2O. Das *Platindoppelsalz* $C_{18}H_{20}N_2O_3 . H_2Cl_6Pt$ bildet grofse orangegelbe Prismen. Skraup bezweifelt die Richtigkeit der von Hesse (1) ausgesprochenen Vermuthung, die von Weidel aus dem Cinchonin erhaltenen Säuren seien Abkömmlinge des Cinchonicins, da für die Cinchoninsäure mehr als wahrscheinlich sei, dafs sie erst aus dem Cinchotenidin derivire, das Hesse selber als directen Abkömmling den Cinchonins ansieht.

O. Hesse (2) hat durch Eindampfen einer Lösung von gleichen Molekülen *Cinchotenin* und Schwefelsäure und Erhitzen des anfangs amorphen, später aber krystallisirenden Rückstandes auf 140 bis 150°, eine nun nicht mehr krystallisirende Masse erhalten, die anstatt *Cinchotenin* das isomere amorphe *Cinchotenicin* $C_{18}H_{20}N_2O_3$ ist. Hierbei färbt sich die Masse braun, verändert aber ihr Gewicht nur unwesentlich. Die freie Base wird durch Lösen der Schmelze in Wasser, Fällen der Schwefelsäure mit Barytwasser, Behandlung mit Kohlensäure dann mit Thierkohle in der Wärme, Eindampfen und Trocknen bei 120° als dunkelbraune amorphe Masse erhalten, die spröde und zu einem gelben Pulver zerreiblich, leicht in kaltem und heifsem Wasser, Alkohol, Chloroform, in verdünnten Säuren, Ammoniak und Kalilauge, doch nicht in Aether löslich ist. Die bitter schmeckende wässerige Lösung reagirt neutral und ist rechtsdrehend. Für p = 2,614 war bei 15° C. $(\alpha)_D = + 0,9°$. Die salzs. Lösung des Cincho-

(1) JB. f. 1875, 772. — (2) Ber. 1878, 1988.

tenicins giebt mit Platinchlorid und Goldchlorid gelbe amorphe Fällungen, von denen die erste in Wasser sehr leicht, die zweite sehr schwer löslich ist, mit Phosphorwolframsäure einen fleischfarbenen, auch in verdünnter Salzsäure fast unlöslichen Niederschlag. Das Cinchotenicin schmilzt bei 153° uncorr. und schäumt unter Zersetzung bei 180°. Von kochender concentrirter Salpetersäure wird es leichter angegriffen wie das Cinchotenin. Hesse vermuthet, dafs das Cinchotenicin auch das Umwandlungsproduct des von Skraup dargestellten *Cinchotenidins* (1) sein dürfte und modificirt Seine frühere (2), von Skraup (3) bestrittene Anschauung über Entstehung der von Weidel aus dem Cinchonin dargestellten Säuren jetzt dahin, dafs bei der energischen Oxydation des Cinchonins intermediär Cinchotenin gebildet und dieses in sein Isomeres, das Cinchotenicin verwandelt würde, aus dem dann erst die von Weidel dargestellten Säuren entstehen. Deshalb dürfte es Seiner Ansicht nach nicht überraschen, wenn Cinchonin und Cinchonidin, vielleicht auch Homocinchonin und Homocinchonidin mit Salpetersäure oxydirt dieselben Zersetzungsproducte liefern würden.

O. Hesse (4) beschreibt das salzs. *Cinchoteningoldchlorid*. Dieses wird durch Vermischen concentrirter Lösungen von Cinchotenin in Salzsäure und Goldchlorid als schön gelber krystallinischer Niederschlag, aus verdünnten Lösungen in gelben concentrisch gruppirten Nadeln erhalten. Es läfst sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren, ist wasserfrei und entspricht der Formel $C_{18}H_{20}N_2O_3(HCl)_2 + AuCl_3$.

Zd. H. Skraup (5) hat das *Hydrocinchonin* zunächst nach Zorn's Methode (6) dargestellt; 50 g Cinchonin in überschüssiger Essigsäure und so viel Wasser gelöst, dafs in der Kälte keine Krystallbildung eintrat und mit der 4 H entsprechenden Menge von Natriumamalgam versetzt, lieferten nur wenig der öligen Abscheidung wie sie Zorn beschreibt, mehr nach Eintragen

(1) Dieser JB. S. 888. — (2) JB. f. 1875, 772. — (3) Dieser JB. S. 885. — (4) Ber. 1878, 1984. — (5) Ber. 1878, 311. — (6) JB. f. 1873, 798.

von festem Natriumacetat. Das Oel lieferte 19 g amorphes, 3 g krystallisirtes Hydrocinchonin, die wässerige Lösung mit NH_3 zersetzt 7 g desselben Gemisches. Bessere Ausbeute wurde in schwefels. Lösung erhalten. Hierbei zeigte sich, dafs wenn auf 1 Mol. Cinchonin 4 oder mehr Wasserstoffatome einwirken, hauptsächlich die amorphe Base, immer aber auch die krystallisirte gebildet wurde. Als 1 bis 2 Atome zur Wirkung kamen, resultirten gleiche Mengen der zwei Basen, die deshalb nicht die Formeln haben können, die Zorn ihnen zuschreibt; die krystallisirte ist Cinchonin + 1 H, vielleicht *Dihydrodicinchonin* $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2$, die amorphe Cinchonin + 2 H, $C_{19}H_{24}N_2O$. Die Bildung derselben geht gleichzeitig vor sich, die Ueberführung der wasserstoffärmeren in die amorphe wasserstoffreichere durch Natriumamalgam gelang nicht. Das amorphe *Hydrocinchonin* kann durch Fällen der verdünnten salzs. Lösung derselben mit Kalilauge in gelblichen dicken Tafeln erhalten werden, nicht, wenn auch geringe Mengen Alkohol anwesend sind. Bei allen Reductionsversuchen war die Ausbeute weit geringer als die theoretisch berechnete, so dafs die Vermuthung nahe liegt, ein Theil des Cinchonins sei in wasserlösliche Producte übergeführt worden. Einschlägige Versuche gaben bisher kein greifbares Resultat.

Zd. H. Skraup und G. Vortmann (1) haben das *Cinchonidin* untersucht und gefunden, dafs die durch Aether von Chinin befreite, dann durch fractionirte Fällung als Tartrat gereinigte Base nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol dieselbe Zusammensetzung hat, wie sie von Skraup (2) für das Cinchonin ermittelt wurde, das ist $C_{19}H_{22}N_2O$; hiermit steht auch die Zusammensetzung der Cinchonidinsalze in Einklang. Das Cinchonidin fluorescirt in vollkommen reinem Zustand in schwefels. Lösung nicht, verschiedene Proben besafsen einen Schmelzpunkt, der zwischen 208 bis 210,5° lag. Das *Platindoppelsalz*

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, Juliheft; im Ausz. Ber. 1878, 1516. — (2) Dieser JB. S. 882.

$C_{19}H_{22}N_2O.H_2Cl_6Pt$ bildet fast goldgelbe glänzende Prismen, enthält lufttrocken 1 Mol. H_2O, das bei 100° nur langsam, rasch aber bei 130° entweicht, wodurch die entgegenstehenden Angaben von Hesse (1) und Jörgensen (2) aufgeklärt werden. Das neutrale *Chlorhydrat* $C_{19}H_{22}N_2OHCl + H_2O$, bildet beim Erkalten sehr concentrirter Lösungen feine büschelförmig angeordnete Prismen, bei langsamem Verdunsten erscheint es in den charakteristischen derben Krystallen. Das neutrale *Cinchonidinsulfat* $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4$ scheint vollkommen unverwittert 6 Mol. Krystallwasser zu enthalten, das aber nach und nach vollständig entweicht; über Wasser werden 3 Mol. Wasser aufgenommen, die gleichfalls bald abgegeben werden. Gegen Chloroform verhält es sich genau so wie es Hesse für das *Homocinchonidinsulfat* (3) beschreibt, dem es auch darin ähnelt, dafs es aus concentrirter heifswässeriger Lösung zu gallertartigen Massen erstarrt. Es erscheint deshalb das Homocinchonidin, für das Hesse dieselbe Zusammensetzung fand wie Sie für das Cinchonidin, durch nichts als eigenartige Base charakterisirt und die Identität beider wahrscheinlich. Chininhaltiges Cinchonidinsulfat enthält 6 Mol. H_2O und zieht nach dem Trocknen an freier Luft zwei derselben wieder an. — Die Oxydation des Cinchonidins mit Chamäleonlösung erfolgte in derselben Weise wie es für das Cinchonin in diesem JB. S. 884 beschrieben ist. Durch Destillation der Oxydationsflüssigkeit mit Schwefelsäure konnten auch hier erhebliche Mengen von Ameisensäure frei von anderen Fettsäuren nachgewiesen werden. Neben dieser bildet sich ein dem Cinchotenin sehr ähnlicher Körper, das *Cinchotenidin*, dessen Abscheidung gerade so erfolgt, wie sie für jenes ermittelt wurde. Das Cinchotenidin krystallisirt aus Wasser in Prismen, die meist einzeln angeordnet sind, an der Luft rasch weifs werden. Sie sind nach V. v. Lang monoklinisch, a : b : c = 1 : 121 : 1 : 1,0457, ac = 91°48′. Formen 100, 110, 101, $\bar{1}01$. Der Schmelzpunkt liegt bei 265° corr. Die

(1) JB. f. 1865, 445. — (2) JB. f. 1877, 874. — (3) JB. f. 1877, 884.

Masse sintert schon bei 230°, wird bei 236° braun, im Moment des Schmelzens tritt lebhafte Gasententwicklung ein. Lufttrocken besitzt es die Zusammensetzung $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3H_2O$; das Krystallwasser entweicht bei 130°, die getrocknete Substanz ist sehr hygroskopisch. Das Cinchotenidin ist linksdrehend, für wässerige Lösung wurde $\alpha_D = -189°$ gefunden. In seinem ganzen übrigen Verhalten verhält es sich genau so wie es bisher für das Cinchotenin bekannt wurde. Das *Kaliumsalz* sowie das neutrale *Chlorhydrat* trockneten gummiartig ein; das *neutrale Sulfat* krystallisirt sehr schwer, ist in Wasser sehr leicht löslich, fluorescirt blau, reagirt sauer und bildet hübsche weifse Prismen der Formel $(C_{18}H_{20}N_2O_3)_2H_2SO_4 + 2^1/_2H_2O$ (1). Das *Platindoppelsalz* $(C_{18}H_{20}N_2O_3)_2(HCl)_4PtCl_4$ bildet in der Regel grofse dünne zerbrechliche Tafeln, selten compactere Krystalle, von der Farbe des Kaliumdichromats. Es ist in verdünnter Salzsäure ziemlich leicht löslich. Nach V. v. Lang ist es rhombisch, a : b : c = 1 : 0,9462 : 0,9013. Formen 001, 010, 101, 101. Die Spaltung des Cinchonidins erfolgt also geradeso wie die des Cinchonins nach der Gleichung :

Cinchonin		Cinchotenin	Ameisensäure
$C_{19}H_{22}N_2O + 4O$	=	$C_{18}H_{20}N_2O_3$	+ CH_2O_2
Cinchonidin		Cinchotenidin.	

Bisher wurde die Bildung schwerlöslicher Säure aus dem Cinchonidin bei der Oxydation mit Permanganat nicht beobachtet.

O. Hesse (2) bemerkt mit Bezugnahme auf Skraup's Mittheilungen, dafs Seine Elementaranalysen des *Cinchonins* mit denen von Skraup wohl im Wasserstoffgehalte übereinstimmen, nicht aber im Kohlenstoffgehalt, den Er durchweg höher fand (3). Das Platinsalz, das nach Ihm bei 100° getrocknet wasserfrei ist, lieferte aus älteren Cinchoninpräparaten Zahlen, die zur Formel

(1) Auch das Cinchotenidin selbst fluorescirt blau. Skraup und Vortmann vermuthen, dafs diefs demselben nicht eigenthümlich ist, sondern von einer dem Chinin entstammenden Verunreinigung herrühre, da das Cinchotenidin aus noch chininhaltigem Cinchonidin dargestellt wurde. — (2) Ber. 1878, 1520. — (3) Aber auch höher als der Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O$ entspricht.

$C_{20}H_{24}N_2O$ besser stimmten, aus neueren Daten, die besser zu der von Skraup befürworteten $C_{19}H_{22}N_2O$ paſsten, während wieder die Säurebestimmungen in den aus letzteren dargestellten Sulfaten und Chlorhydraten der ersteren näher kamen. Hesse erklärt letzteren Umstand durch die Anwesenheit von Homocinchonidin in den betreffenden Cinchonidinsorten. Aehnliches gilt auch vom Cinchonidin, das als Handelswaare neben Chinin auch Homocinchonidin enthält. Zur Unterscheidung des Cinchonidins vom *Homocinchonidin* empfiehlt Er, 1 g des Sulfats in 50 ccm Wasser in gelinder Wärme zu lösen. Das Cinchonidinsalz krystallisirt sodann in langen glänzenden, nie concentrisch gruppirten Prismen, während die Homocinchonidinverbindung in zarten mattweiſsen, stets um einen Punkt angeordneten Prismen erscheint.

Quiniretin benennt Flückiger (1) den braunen Niederschlag, der sich aus einer wässerigen Chininlösung in Folge Einwirkung directen Sonnenlichtes auch dann abscheidet, wenn die Luft sorgfältig, sei es durch Wasserstoffgas, sei es durch sorgfältiges Verschlieſsen abgehalten wurde. Derselbe bildet sich nicht beim Erhitzen der Chininlösung, denn bei 170° blieb eine solche noch vollkommen klar, erst bei 300° färbte sie sich. Es ist stickstoffhaltig und wahrscheinlich gleich dem Chinin zusammengesetzt, nicht in Alkohol und Aether, nur wenig in heiſsem Wasser löslich. Salzsäure von 1,11 spec. Gewicht löst es leicht zur braunen Flüssigkeit, die schon durch Wasser getrübt, durch Ammoniak gefällt wird, von welchem ein Ueberschuſs wenig löst. Es schmeckt bitter wie Chinin, doch gleichzeitig etwas aromatisch; die schwefels. Lösung fluorescirt nicht, Chlorwasser und Ammoniak geben eine dem Chinin ähnliche Reaction. Die Gegenwart von Säuren beschleunigt nicht seine Bildung, die auch in alkoholischer Lösung vor sich geht. Die anderen Chinabasen verhalten sich ähnlich, nur werden sie schwieriger verändert, was nach Flückiger in ihrer geringeren Löslichkeit

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 885.

begründet ist. Letzteres wird durch das Verhalten anderer Alkaloïde wahrscheinlich gemacht; so werden wässerige Lösungen von *Codeïn* und *Brucin* leichter durch das Licht verändert, als die der schwerer löslichen Alkaloïde *Morphin* und *Strychnin*.

Wird nach C. G. Williams (1) *Chinolin* oder *Lepidin* mit *Natriumamalgam* von 10 Proc. erhitzt, so wird die Mischung röthlichbraun und erstarrt endlich. Auf Zusatz von Wasser fällt ein gefärbtes Oel heraus, das mit verdünnten Säuren gekocht sich auflöst und nach dem Erkalten prachtvoll scharlachrothe Krystalle fallen läfst, die am Licht sich verändern. Aus Chinolin wurde so das Chlorhydrat $C_{18}H_{14}N_2 . HCl$ erhalten, das salzs. *Dichinolin* ist; aus Lepidin ein dem vorigen sehr ähnlich gefärbtes Nitrat $C_{20}H_{18}N_2HNO_3$, das *Dilepidinnitrat*.

Th. Husemann (2) hebt in einer historischen Notiz über das *Ditaïn* hervor, dafs A. Scharlée der erste war, der aus der Alstonia scholaris ein Alkaloïd gewann, das unstreitig identisch ist mit dem später von Jobst und Hesse aufgefundenen *Ditamin* (3).

O. Hesse (4) fand in der Rinde einer abessinischen Rubiacee, der Crossopteryx Kotschyana (Fenzel) syn. C. febrifuga (Afzelius), die in Chartum als Chininsurrogat dient, kein Chinaalkaloïd, auch kein Aesculin und nur in minimaler Menge, 0,018 Proc. ein Alkaloïd, von Ihm *Crossopterin* genannt. Dasselbe ist amorph, leicht löslich in Aether und Alkohol, in letzterem alkalisch reagirend, nicht löslich in Wasser und Aetznatron, löslich in überschüssigem Aetzammoniak. Die salzs. Lösung desselben giebt mit Platinchlorid einen blafsgelben, flockigen, mit Goldchlorid einen schön gelben amorphen, mit Kaliumquecksilberjodid einen blafsgelben, gleichfalls amorphen Niederschlag. Die Rinde, deren wässeriger Extract stark blau fluorescirt, stärker nach Zusatz von Aetznatron oder Ammoniak, ist für Heilzwecke werthlos. Hesse führt die

(1) Chem. News 37, 85. — (2) Arch. Pharm. [2] 12, 438. — (3) JB. f. 1875, 779. — (4) Ber. 1878, 1546.

denen des Curare ähnlichen Wirkungen des Ditaïns (1) auf einen Gehalt von Echitamin (2) zurück und glaubt, dafs jenes höchstens ein Procent Ditamin enthalten dürfte, weshalb auch Husemann's Ansicht (3), dafs Ditaïn und Ditamin identisch sind, sich als irrig darstellt. Das von Scharlée aus der Alstonia spectabilis, im Stammlande Java Poclé genannt, isolirte Alkaloïd, das vom Entdecker *Alstonin* genannt wurde, benennt Er *Alstonamin* und hält dasselbe für isomer mit dem Ditamin (4). Die australische Alstonia constrica (Müller) dürfte kein Chinin enthalten, wie es auch v. Müller (5) für wahrscheinlich hält.

E. Harnack (6) hat in der Alstonia s. Echites scholaris, auch Ditarinde genannt, nur ein Alkaloïd auffinden können, das Er *Ditaïn* nennt und mit dem das *Ditamin* von Jobst und Hesse identisch ist. Diesem sind die dem Curare ähnlichen Wirkungen des gleichbenannten Rindenextractes zuzuschreiben. Es geht in Aether nur unvollständig über und dürfte sich dadurch die von Jobst und Hesse durchgeführte Auffindung des von Harnack bezweifelten *Echitamins*, das in Aether unlöslich sein soll, erklären lassen. Das freie *Ditaïn* ist leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol, Aether und Petroleumäther löslich, reagirt in wässeriger Lösung stark alkalisch und ist, besonders im amorphen, nicht völlig reinen Zustande sehr leicht zersetzlich. Es kann krystallisirt erhalten werden. Die Salzsäureverbindung $C_{22}H_{30}N_2O_4$, HCl erscheint in langen glänzenden Nadeln, ist in heifsem Wasser und Alkohol, nicht in Chloroform und Aether löslich, schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung, mit Aetzkali erhitzt entwickelt es den charakteristischen Geruch nach Dimethylanilin. Concentrirte Schwefelsäure färbt es tiefroth, Salpetersäure erst grün, dann roth. Die Lösung derselben wird durch Bleiessig bei Gegenwart von Ammo-

(1) Siehe diesen JB., Harnack S. 892. — (2) JB. f. 1875, 781; Hesse nennt das dort kurz erwähnte Alkaloïd, das sich in Schwefelsäure purpurn löst, jetzt Echitamin. — (3) Dieser JB. S. 891. — (4) JB. f. 1875, 779. — (5) Ber. 1878, 1758. — (6) Ber. 1878, 2004.

niak gefällt, ebenso erzeugen die Alkaloïdreagentien charakteristische Fällungen. Es hält Kupferoxyd bei Alkaliüberschufs in Lösung, reducirt jenes auch in der Wärme nicht, mit Salzsäure gekocht spaltet es jedoch einen Körper ab, der alkalische Kupferlösung reducirt. Deshalb fafst Harnack das Ditaïn als basisches Glucosid und die genannte Reaction gemäfs der Gleichung:

$$\underset{\text{Ditaïn}}{C_{22}H_{30}N_2O_4} + (H_2O)_2 = \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Dimethylanilin}}{(C_8H_{11}N)_2}$$

auf. Es ist jedoch nicht gelungen, die Natur des stickstoffhaltigen Spaltungsproductes mit Sicherheit festzustellen. Durch Einwirkung conc. Salpetersäure auf Ditaïn erhielt Er eine prächtig carminrothe Base, die in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol leicht löslich ist und deren leichtlösliche, gleichfalls rothgefärbte Salzsäureverbindung, so wie deren Golddoppelsalz sehr leicht zersetzlich sind. Die physiologischen Wirkungen des krystallisirten Ditaïns stimmen vollkommen mit denen des *Curare* überein.

O. Hesse (1) theilt mit, dafs die damals unbekannte australische Rinde, aus der Er vor längerer Zeit (2) die zwei Alkaloïde *Chlorogenin* und *Porphyrin* isolirte, sich als von Alstonia constricta herstammend erwiesen hat, aus der Palm (3) wohl einen Bitterstoff, das Alstonin, aber kein Alkaloïd gewinnen konnte. Dieser vermeintliche Bitterstoff ist nach Hesse ein Gemenge der zwei genannten Basen und dasselbe dürfte von dem neuen, *Alstonin* genannten Alkaloïd gelten, das F. v. Müller und Rummel (4) in der selben Rinde wahrnahmen. Der von Harnack (5) vermutheten Identität zwischen Echitamin und Ditamin tritt Hesse entgegen und erklärt das Chlorhydrat von Harnack's krystallisirtem *Ditaïn* für salzsaures *Echitamin*.

F. v. Müller und L. Rummel (6) haben aus der Rinde

(1) Ber. 1878, 2234. — (2) JB. f. 1865, 458. — (3) JB. f. 1863, 615. — (4) Siehe diesen JB. S. 893. — (5) Dieser JB. S. 892. — (6) Ber. 1878, 2146 (Corresp.); Chem. News **38**, 240.

von Alstonia constricta mittelst Alkohol das *Alstonin* als orangegelbe bittere Masse abgeschieden, die leicht in Alkohol und Aether, in Wasser nur schwer löslich ist, unterhalb 100° schmilzt und blaue Fluorescenz zeigt. Das *Duboïsin* erhielten Sie durch ein der Darstellung des Nicotins aus Tabaksblättern sehr ähnliches Verfahren als gelbliches Oel, das leichter als Wasser ist, alkalisch reagirt, in Alkohol und Aether leicht löslich ist und von Platinchlorid, Pikrinsäure und phosphormolybdäns. Natrium nicht niedergeschlagen wird.

A. W. Gerrard (1) gewann das *Duboïsin* aus dem Extract von *Duboisia myoporides* derart, dafs Er es zuerst mit dem gleichen Volum Wasser, dann mit viel Alkohol mischte; die filtrirte Lösung eingedampft, dann mit Ammoniak versetzt und mit Chloroform geschüttelt, gab an letzteres das Alkaloïd ab, das nach dem Abdunsten in verdünnter Schwefelsäure gelöst und in gleicher Weise behandelt, aus Aether als amorpher Rückstand zurückblieb, der leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwierig in Wasser löslich war, dem es alkalische Reaction verlieh. Von Salzen scheint nur das Sulfat und Hydrobromid krystallisirbar zu sein. Das *Duboïsin* hat in physiologischer und chemischer Beziehung die gröfste Aehnlichkeit mit dem Atropin. Es ist insbesondere auch ein Antidot des *Muscarins* (2). Es unterscheidet sich von diesem dadurch, dafs es etwa doppelt so löslich in Wasser ist und dem Verhalten gegen verdünnte Säuren nach ein gröfseres Molekulargewicht haben mufs. Mit kalter conc. Schwefelsäure giebt es eine braunrothe Farbe, beim Erhitzen riecht es nach Buttersäure, zugesetztes Kaliumdichromat wird nicht reducirt, doch riecht der entweichende Dampf sauer. Die von Hinterberger (3) beobachtete blaurothe Färbung, die beim Einleiten von *Cyangas* in eine alkalische *Atropin*lösung entstehen soll, bemerkte Gerrard nie. Beim Erhitzen von Atropin mit Barytwasser konnte Er nicht, wie Selmi (4), einen den Hagedornblüthen, wohl aber

(1) Pharm. J. Trans. [3] 8, 787. — (2) JB. f. 1870, 876. — (3) Gmelin's Handb. 16. — (4) JB. f. 1876, 1026.

dem Gaultheriaöl ähnlichen Geruch wahrnehmen; das *Duboisin* riecht unter denselben Umständen behandelt ganz anders und unangenehm.

D. B. Dott (1) hat aus unreinem *Berberin* dessen *Chlorhydrat* dargestellt, das am reinsten und schönsten aus neutralen Lösungen erhalten wird.

H. Weidel (2) hat durch Oxydation des *Berberins* eine stickstoffhaltige Säure, die *Berberonsäure* erhalten. Man verfährt am zweckmäfsigsten derart, dafs je 100 g Alkaloïd mit der 8- bis 10-fachen Menge conc. Salpetersäure übergossen werden; nach eingetretener Reaction, die eventuell durch Erwärmen befördert wird, destillirt man ab, aus dem durch Eindampfen erhaltenen Syrup schiefsen dann nach einigen Tagen Krystalle an, deren Mutterlauge bei wiederholter Oxydation weitere Mengen derselben liefert; in den letzten Laugen bleibt eine weiche nitrirte Substanz, die durch Wasser fällbar ist. Die Krystallmasse wird aus Wasser gereinigt, dann durch Calciumcarbonat das Kalksalz dargestellt, das in Wasser fast unlöslich ist. Im Filtrat blieb eine harzige, sowie eine durch Silbersalze fällbare Substanz, deren Menge zur weiteren Untersuchung jedoch zu gering war. Das Kalksalz mit verdünnter Salzsäure zersetzt lieferte die freie Säure, die aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle krystallisirt vollkommen rein und als Aggregat farbloser, stark glänzender, durchsichtiger prismatischer Krystalle erhalten werden kann. An der Luft werden sie opak, sind schwer in kaltem, leicht in heifsem, besonders schwach angesäuertem Wasser löslich, so gut wie nicht aber in siedendem Alkohol, in Aether, Benzol und Chloroform. Die Berberonsäure schmeckt angenehm sauer, zerlegt leicht Carbonate, bräunt sich beim Erhitzen, schmilzt unter Zersetzung und sublimirt höher erhitzt nur theilweise (3). Lufttrocken besitzt sie die Formel $C_8H_5NO_6 + 2H_2O$. Sie verliert 1 Mol. H_2O schon an

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 176. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, Juniheft. — (3) Wirklich unverändert und ohne Bildung kohlenstoffärmerer Säuren?

der Luft, das zweite durch Trocknen bei 110°. Die Krystallform ist nach Ditscheiner triklinisch, Flächen a, b, c; a : b = 93°15′, a : c = 96°38′, b : c = 78°42′. Die wässerige Säurelösung wird durch Eisenvitriol intensiv roth mit einem Stich ins Bläuliche gefärbt, Silbersolution fällt weifsschleimig, Kupferacetat erst beim Kochen, der Niederschlag löst sich in der Kälte wieder. Mit anderen Säuren geht sie keine Verbindungen ein. — *Calciumsalz.* Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung mit Chlorcalcium versetzt läfst nach und nach glänzende biegsame Nadeln fallen, die einmal gebildet in Wasser so gut wie unlöslich sind. Zusammensetzung $C_8H_2ca_3NO_6 + 4 H_2O$, das Krystallwasser entweicht erst bei 150°. — *Cadmiumsalz.* Dargestellt durch Neutralisation der Säurelösung mit Cadmiumcarbonat und Eindampfen der Lösung erhält man es in atlasglänzenden verfilzten Nädelchen, die gleichfalls in Wasser sehr schwer löslich sind, $C_8H_2cd_3NO_6 + 2 H_2O$. Das Krystallwasser entweicht bei 120°. — *Silbersalz.* Durch Fällung des Ammonsalzes mit Silbernitrat erscheint es als weifser krystallinischer Niederschlag, der bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_8H_2Ag_3NO_6$ hat. — Durch trockene Destillation des Kalksalzes wird allerdings in geringer Ausbeute und unter Bildung von kohligen und gasigen Neuproducten *Pyridin* (1) erhalten. Durch schmelzendes Aetzkali wurden aufser etwas Blausäure und Essigsäure keine destillirbaren Producte erhalten. Durch Natriumamalgam wird die Berberonsäure verändert, die Reaction wurde aber weiter nicht verfolgt. Die Berberonsäure dürfte wahrscheinlich Pyridintricarbonsäure $C_5H_2N(COOH)_3$ sein. Weidel hat sie mit der *Oxycinchomeronsäure* (2) verglichen, mit der sie grofse Aehnlichkeit zeigt, ohne jedoch mit ihr identisch zu sein. Die Oxycinchomeronsäure besitzt lufttrocken die Zusammensetzung $C_{11}H_8N_2O_8 + 2 H_2O$, das Krystallwasser entweicht erst bei 105° vollständig, nicht durch Verwittern. Aus sehr verdünnter Salzsäure und bei langsamem Verdunsten schiefst sie in grofsen

(1) JB. f. 1877, 880. — (2) JB. f. 1874, 871.

Individuen an, die nach Ditscheiner prismatisch sind: a : b : c = 1 : 0,8772 : 0,5767. Beobachtete Flächen 100, 001, 010, 111; 010 sehr entwickelt, daher die Krystalle plattenförmig. Das *Calciumsalz* der *Oxycinchomeronsäure* hat lufttrocken die Zusammensetzung $C_{11}H_4ca_4N_2O_8 + 7H_2O$. Das Wasser entweicht erst bei 150°. Das *Cadmiumsalz*, ein fein krystallinisches Pulver, $C_{11}H_4cd_4N_2O_8 + H_2O$, verliert sein Wasser bei 120°. Die Verschiedenheit beider Säuren geht noch daraus hervor, dafs die *Oxycinchomeronsäure* schon in der Kälte durch Kupferacetat gefällt wird.

A. Poehl (1) theilt mit, dafs beide Alkaloïde der Calabarbohnen, das *Eserin* und *Calabarin*, linksdrehend sind, u. z. letzteres stärker; der charakteristische Unterschied zwischen beiden ist, dafs reines Eserinsalz durch metawolframs. Salz nicht gefällt wird, wohl aber das des Calabarins selbst bei grofser Verdünnung. Eine Trennung der zwei Alkaloïde ist auf diesem Wege jedoch nicht möglich, weil Eserin stets mitgefällt wird. Das Eserin wird nach Ihm am besten in Form des Bromhydrats therapeutisch verwendet; es verdient Beachtung, dafs es viel leichter zersetzlich ist wie das Calabarin, dafs also Gemische beider nach einiger Zeit nur die Wirkung des letzteren (Tetanus hervorrufend) äufsern werden.

Bochefontain und Tiryakian (2) haben die physiologischen Wirkungen des *Coniins* untersucht und gefunden, dafs es weder ein Muskelgift ist, noch die Thätigkeit des Herzens besonders beeinflufst (3); es scheint die motorischen Nerven nicht mehr als die sensitiven zu beeinflussen. Bei subcutaner Application wirkt es nicht so heftig wie in den Magen gebracht, das Chlorhydrat und Bromhydrat wirken energischer als die freie Base. Die Handelspräparate zeigten verschiedene Wirkung, es rührt diefs davon her, dafs dem käuflichen Alkaloïd bald mehr bald

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **17**, 385. — (2) Compt. rend. **86**, 1344. — (3) Pas un poison musculaire ni un poison cardiaque.

weniger einer Base beigemischt ist, welche dem Curare ähnliche physiologische Eigenschaften zeigt.

A. Petit (1) hat über das *Coniin* einige Mittheilungen gemacht. Er fand den Siedepunkt zu 170° (nicht corr.). Das spec. Gewicht = 0,846, resp. 0,850 und 0,860 (nach dem Erhitzen auf den Siedepunkt). Drehungsvermögen = + 20,7, nach 11 Tagen jedoch = + 10,36°. Das *salzs.* Salz ist wasserfrei und löst sich in 2 Thl. Wasser sowie Alkohol. Das *bromwasserstoffs.* Salz ist gleichfalls wasserfrei und in Wasser leichter wie das vorgehende, sowie in 3 Thl. Alkohol löslich.

Tanret (2) isolirte aus Stamm- oder Wurzelrinde des Granatapfelbaumes in folgender Weise ein neues flüchtiges Alkaloïd, das *Pelletierin*. Die grob gestofsene Rinde wird mit Kalkmilch übergossen stehen gelassen, das Ganze hierauf mit Wasser verdünnt und die Lösung wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung vorsichtig mit Säuren bis zur ganz schwach sauren Reaction geschüttelt liefert Salzlösungen, die leicht krystallisiren. Das reine Alkaloïd wird aus den Salzen durch Zersetzen mit Potasche und Aufnahme in Aether gewonnen, die Lösung wird sodann im Wasserstoffstrome destillirt, die reine Base geht dabei zwischen 180 und 185° über. Im vollkommen reinen Zustand sind diese sowie auch ihre Salze ganz farblos, sie färbt sich aber auch bei beschränktem Luftzutritt rasch. Sie hat ölige Consistenz, ist in Wasser, Alkohol, Aether, am leichtesten in Chloroform löslich. Sie ist ein starkes Alkali, fällt schwere Metalle, nicht aber die Erd- und alkalischen Erdmetalle aus ihren Lösungen; die Niederschläge von Zink und Silber sind in überschüssiger Base löslich, nicht so ist es die Kupferfällung. Sie fällt nicht Platinlösung, wohl aber Palladium- und Goldchlorid; letzterer Niederschlag ist leicht löslich und zersetzlich. Mit Salzsäure giebt sie ähnlich wie freies Ammoniak schwere weifse Dämpfe. Ihre Dichte ist bei 0° 0,999 und bei

(1) Pharm. J. Trans. [3] 8, 649. — (2) Compt. rend. 86, 1270 und 87, 358; Pharm. J. Trans. [3] 8, 1028 und 9, 450.

21° 0,985. Mit Wasser mischt sie sich unter Contraction, eine Mischung von 1 Thl. Base und 2,5 Thl. Wasser hat bei 21° die Dichte von 1,021. Das Pelletierin ist rechtsdrehend. In wässeriger Lösung ist $[\alpha]_j = + 8^{\circ}$, in Form des reinen Sulfats $[\alpha]_j = + 15{,}9^{\circ}$. Von Chromsäure wird es eben so leicht angegriffen wie Alkohol. Die Zusammensetzung desselben ist $C_8H_{13}NO$. Die Salze sind sehr hygroskopisch, rein weifs wenn sie in trockener Luft krystallisiren, sonst gefärbt, riechen schwach nach der Base, werden leicht sauer und schmecken gleichzeitig bitter und aromatisch. — Das *Chlorhydrat* besitzt die Formel $C_8H_{13}NO \cdot HCl$, das Sulfat $(C_8H_{13}NO)_2H_2SO_4$. Die Ausbeute ist je nach Art und Frische der Rinden sehr verschieden, 1 kg Rinde lieferte zwischen 3,2 und 15 g des Sulfats.

C. R. A. Wright und P. Luff (1) haben das *Pseudaconitin*, das in Aconitum ferox vorwiegende Alkaloïd, untersucht. Erst nach sehr sorgfältiger Reinigung, die im Original ausführlich beschrieben ist, wurden übereinstimmende Zahlen erhalten, die dann der Zusammensetzung $C_{36}H_{49}NO_{12}$ entsprachen. Die Ursache davon ist, dafs dem Pseudaconitin ein Zersetzungsproduct desselben, das *Apopseudaconitin*, hartnäckig anhaftet. — Das reine Pseudaconitin ist in Alkohol und Aether leichter löslich als Aconitin, aus Aether oder besser aus einem Gemisch von Aether und Petroleumgeist krystallisirt es bei langsamer Verdunstung in durchsichtigen Nadeln und sandigen Krystallen, bei rascher hinterbleibt es syrupös. Lufttrocken enthält es 1 Mol. Krystallwasser, das schon bei 80° im Luftstrome, rascher bei 100° unter schwacher Sinterung entweicht. Von Salzen konnte nur das Nitrat krystallisirt erhalten werden $C_{36}H_{49}NO_{12}$, $HNO_3 + 3H_2O$, dessen Krystallwasser bei 100° entweicht. Das Golddoppelsalz $C_{36}H_{49}NO_{12}$, $HCl \cdot AuCl_3$ wird durch Fällung schon krystallinisch erhalten, aus heifsem Alkohol krystallisirt bildet es Nädelchen, die in kaltem Alkohol unlöslich und wasserfrei sind. Die

(1) Chem. Soc J. **33**, 151; vgl. JB. f. 1876, 829; Chem. News **37**, 67, 245; Pharm. J. Trans. [3] **8**, 164; **9**, 150; Monit. scientif. [3] **8**, 851, 860, 1275.

Lösung des Alkaloïdacetats läfst auf Zusatz von Quecksilberjodid die Verbindung $C_{36}H_{49}NO_{12}$, HJ, HgJ_2 als amorphe Flocken fallen. — Die Base schmilzt bei 104 bis 105° zu einer zähen durchsichtigen Flüssigkeit, ihre Salzlösungen geben mit Kaliumquecksilberjodid und -bromid sehr schwer lösliche, mit Quecksilberchlorid, Tannin, Goldchlorid, Jodjodkalium, Alkalien, Ammoniak und deren Carbonaten nicht allzu schwer lösliche Niederschläge. Längere Zeit auf 105° erhitzt verliert es nicht wesentlich an Gewicht, wird es jedoch auf 135°, resp. als Acetat auf 130 bis 140° erhitzt, dann in Weinsäure gelöst, mit Soda ausgefällt und in Aether aufgenommen, so resultiren amorphe Basen (deren Salze gleichfalls amorph sind), deren Zusammensetzung gleich ist $2C_{36}H_{49}NO_{12} - 3H_2O$,, resp. $C_{36}H_{49}NO_{12} - 2H_2O$. — Pseudaconitin mit alkoholischer Aetznatronlösung auf 100° erhitzt wird entsprechend der Gleichung $C_{36}H_{49}NO_{12} + H_2O = C_9H_{10}O_4 + C_{27}H_{41}NO_9$ in *Dimethylprotocatechusäure* und in *Pseudaconin* gespalten. Die Ausbeute an ersterer entsprach sehr befriedigend obiger Gleichung, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Säure schmolz bei 177 bis 178° (corr.) und lieferte mit Aetzkali auf 280° erhitzt Protocatechusäure, lieferte Dimethylbrenzcatechin, aus dem mit Jodwasserstoffsäure Brenzcatechin erhalten werden konnte. Die Säure wurde aus kochendem Wasser wasserfrei, aus Aether mit 1 Mol. H_2O erhalten (1). Das Pseudaconin wird erhalten, wenn die Reactionsflüssigkeit zur Trockne gedampft, hierauf nach dem Ansäuren mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether die oben beschriebene Säure entfernt und der Rückstand dann mit Alkohol erschöpft, letztere abdestillirt und das freie Alkaloïd in Aether aufgenommen wird. Es hinterbleibt als firnifsartige, doch anscheinend krystallisirbare Masse, die im Wasserbad schmilzt, leicht in Wasser löslich ist, stark alkalisch reagirt, bitter doch nicht ätzend schmeckt. Es unterscheidet sich von seiner Muttersubstanz durch die weit gröfsere Löslichkeit seiner selbst und seiner

(1) Siehe diesen JB. Kaeta Ukimori Matsmoto S. 767.

Niederschläge in Wasser. Es reducirt Silber- und Goldsalze. Seine Salze sind durchgehends amorph. — Wird die Einwirkung des alkoholischen Aetznatrons auf Pseudaconitin bei 140° vorgenommen, so verliert letzteres zunächst 1 Mol. Wasser und das entstehende Anhydrid liefert dann wieder *Dimethylprotocatechusäure* und das *Apopseudaconin* $C_{27}H_{39}NO_8$, welches sich von dem um 1 Mol. Wasser reicheren *Pseudaconin* fast nur durch die Zusammensetzung unterscheidet. — Mineralsäuren wirken auch bei grofser Verdünnung und schon in der Kälte gerade so wie Alkalien (auch diese greifen theilweise bei gewöhnlicher Temperatur an), bis 100° aber nur partiell, die Hauptreaction verläuft aber nach $C_{36}H_{49}NO_{12} = H_2O + C_{36}H_{47}NO_{11}$ derart, dafs das Pseudaconitin unter Wasserverlust in das *Apopseudaconitin* übergeht, das nach dem Uebersättigen mit Soda und Ausschütteln mit Aether leicht erhalten werden kann, der ursprünglichen Base sehr ähnlich, nur etwas schwieriger in Alkohol und Aether löslich ist. Lufttrocken enthält es 1 Mol. H_2O, das bei 100° entweicht; es liefert ein gut krystallisirendes *Nitrat* und ein *Goddoppelsalz* $C_{36}H_{47}NO_{11} . HCl . AuCl_3$, das dem der Muttersubstanz sich vollkommen gleich verhält. Eisessig mit Pseudaconitin auf 100° erhitzt spaltet aus letzterem zunächst 1 Mol. H_2O ab und acetylirt dann 1 Hydroxyl, so dafs das *Acetylapopseudaconitin* $C_{36}H_{46}(C_2H_3O)NO_{11}$ entsteht, das krystallisirt, lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser enthält, ein gut krystallisirtes Nitrat und Golddoppelsalz giebt. Dieselbe Verbindung entsteht auch mit Essigsäureanhydrid und wird wie im ersten Falle durch Ausschütteln mit Aether der alkalisch gemachten Reactionsflüssigkeit gewonnen. Mit Alkalien verseift spaltet sie Essigsäure und Dimethylprotocatechusäure ab. — Die Einwirkung von Benzoësäureanhydrid liefert das *Benzoylapopseudaconitin* $C_{36}H_{46}(C_7H_5O)NO_{11}$, das gleichfalls lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser besitzt und der vorigen Verbindung sehr ähnlich ist. Die Verfasser stellen für die beschriebenen Körper folgende Formeln auf :

$$\text{Pseudaconitin } (C_{27}H_{37}NO_5)\begin{cases}(OH)_2 \\ -OH \\ O-CO-C_6H_3(OCH_3)_2\end{cases};$$

Apopseudaconitin $(C_{27}H_{37}NO_5)\begin{cases} O \\ -OH \\ O-CO-C_6H_3(OCH_3)_2 \end{cases}$;

Pseudaconin $(C_{27}H_{37}NO_{4})(OH)_4$;

Apopseudaconin $(C_{27}H_{37}NO_5)\begin{matrix} O \\ (OH)_2 \end{matrix}$.

In einer zweiten Abhandlung (1) beschreiben Dieselben das Verhalten des *Aconitins*, dem vorwiegenden Alkaloïd in A. napellus (2), das die Zusammensetzung $C_{33}H_{43}NO_{12}$ besitzt. Aehnlich wie das *Pseudaconitin* wird auch das Aconitin schon von verdünnten Alkalien und bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, die Reaction verläuft aber am vollständigsten mit alkoholischer Aetznatronlösung. In gleicher Weise wirkt 24 stündiges Erhitzen mit Wasser auf 140°, und ist der Procefs der Gleichung : $C_{33}H_{43}NO_{12} + H_2O = C_7H_6O_2 + C_{26}H_{39}NO_{11}$ entsprechend derart, dafs unter Wasseraufnahme *Benzoësäure* und das *Aconin* gebildet werden. Letzteres ist in Wasser, Alkohol, Alkalien und Chloroform leicht, nicht in Aether, besonders alkoholfreiem löslich, ist amorph wie seine Salze, schmilzt bei 130°, reducirt Gold- und Silbersalze, Fehling'sche Lösung aber erst beim Erhitzen. Sein amorphes *Quecksilberjodiddoppelsalz* hat die Zusammensetzung $C_{26}H_{39}NO_{11}$, HJ, HgJ_2; das *Sulfat* ist nach $7(C_{26}H_{39}NO_{11}), H_2SO_4$, das *Hydrochlorid* nach $3(C_{26}H_{39}NO_{11})$, 2HCl zusammengesetzt; letztere zwei Verbindungen dürften Gemische sein. Ein *Golddoppelsalz* $C_{26}H_{39}NO_{11}$, HCl, $AuCl_3$ wird als gelber flockiger Niederschlag aus der salzs. Lösung der Base erhalten. Von dem durch einen analogen Vorgang aus Pseudaconitin entstehenden *Pseudaconin* unterscheidet es sich u. a. durch die verschiedene Löslichkeit der durch Alkaloïdreagentien entstehenden Fällungen. Obiges Verhalten des Aconitins sowie des Pseudaconitins erinnert an jenes des Cocaïns, das nach Lossen (3) Methylchlorid, Benzoësäure und das Ecgonin, sowie an das des Atropins, das nach Kraut (4) Tropin und Tropasäure liefert. Ver-

(1) Chem. Soc. J. 33, 318; Chem. News 37, 67, 245; Pharm. J. Trans. [3] 8, 164; 9, 150; Monit. scientif. [3] 8, 851, 860, 1878. — (2) JB. f. 1877, 889 und f. 1876, 829. — (3) JB. f. 1865, 451; f. 1862, 376. — (4) JB. f. 1865, 448; f. 1863, 448.

dünnte Mineralsäuren wie concentrirte Weinsäure wirken auf Aconitin ähnlich wie auf das Pseudaconitin: zum Theil verläuft die Reaction wie sie eben für alkalische Agentien beschrieben wurde, zum Theil wird nur 1 Mol. H_2O abgespalten und es entsteht das *Apoaconitin* $C_{33}H_{41}NO_{11}$, das aus Aether krystallisirt erhalten werden kann, ein krystallisirtes Nitrat und ein Hydrobromid der Formel $C_{33}H_{41}NO_{11}$, $HBr + 2^1/_2 H_2O$ liefert. Die freie Base schmilzt bei 185 bis 186° und dürfte höchst wahrscheinlich schon bei der Darstellung des Aconitins durch Zersetzung desselben entstehen und darin der Grund der bisher so verschieden gemachten Angaben über das Aconitin zu suchen sein. — Gleichfalls wasserentziehend wirken verdünnte Säuren auf das Aconin; eine salzs. Lösung desselben auf 140° erhitzt lieferte das *Apoaconin* $C_{26}H_{37}NO_{10}$, von dem das Chlorhydrat $C_{26}H_{37}NO_{10} . HCl$, eine amorphe, in Wasser lösliche Verbindung, analysirt wurde, die durch Alkalien nicht gefällt wird. — Durch Erhitzen von Aconitin mit Säureanhydriden wird nur ein Säurerest eingeführt, gleichzeitig aber wie bei der Pseudobase ein Wasser abgespalten und so das *Benzoylapoaconitin* $C_{33}H_{40}(C_7H_5O)NO_{11}$ und das *Acetylapoaconitin* $C_{33}H_{40}(C_2H_3O)NO_{11}$ erhalten, von welchen das letztere aus Aether krystallisirt erhalten werden kann, bei 180 bis 181° (corr.) schmilzt und amorphe Salze bildet; bei seiner Darstellung darf nur bis 100° erhitzt werden, da sonst eine amorphe Base entsteht. Das *Aconin* mit Benzoësäureanhydrid erhitzt liefert gleichfalls *Benzoylapoaconitin*. Die Beziehungen zwischen den beschriebenen Körpern drücken folgende Formeln aus:

Aconitin $C_{26}H_{35}NO_7 \begin{cases} \equiv (OH)_3 \\ -O-CO-C_6H_5 \end{cases}$;

Apoaconitin $C_{26}H_{35}NO_7 \begin{cases} = O \\ -OH \\ -O-CO-C_6H_5 \end{cases}$;

Aconin $C_{26}H_{35}NO_7 \equiv (OH)_4$;

Apoaconin $C_{26}H_{35}NO_7 \begin{cases} = O \\ = (OH)_2 \end{cases}$;

Benzoylapoaconitin $C_{26}H_{35}NO_7 \begin{cases} = O \\ = (O-CO-C_6H_5)_2 \end{cases}$.

Das in der auf S. 900 d. JB. beschriebene *Pseudaconin* verhält sich gegen Säureanhydride ganz gleich dem Aconin, auch aus jenem wurden die ätherificirten Apoderivate, das *Dibenzoylapopseudaconin* $C_{27}H_{37}NO_5 \langle {}^{O}_{(OC_7H_5O)_2}$ und das *Diacetylderivat* gewonnen, die beide amorph sind, amorphe Salze bilden, von denen das erste fast nicht, das zweite ziemlich leicht löslich in Wasser ist. Beide schmelzen unter 100°. Auch hier werden durch Erhitzen über 100° die zuerst entstandenen Körper weiter zersetzt. Das *Picraconitin* (1) $C_{31}H_{45}NO_{10}$ spaltet sich in Benzoësäure und das Picraconin $C_{24}H_{41}NO_9$ und dürfte die Formel $C_{24}H_{37}NO_5 \langle {}^{(OH)_3}_{O-CO \,.\, C_6H_5}$ besitzen. Wright und Luff besprechen schliefslich Basen, die von Ihnen und Anderen aus den verschiedenen Aconitarten gewonnen wurden und die Sie als Zersetzungsproducte der drei Aconitalkaloïde und gleichzeitig als Gemenge ansehen; so die hier beschriebenen, das *Acolyctin* (2) und *Napellin* von Hübschmann (3). Die übersichtliche Darstellung des Verhaltens und des Zusammenhanges der von Ihnen untersuchten Basen siehe in der Originalabhandlung.

B. H. Paul und Ch. T. Kingzett (4) gewannen auf dieselbe Weise wie Wright und Luff aus direct von Japan bezogenem Aconitum eine krystallisirte Base, deren Zusammensetzung mit $C_{29}H_{43}NO_9$ ermittelt wurde und die in ihrem ganzen Verhalten die gröfste Aehnlichkeit mit Wright's Pseudaconitin besitzt, amorphe Salze, aber ein aus Alkohol leicht krystallisirbares Golddoppelsalz liefert. Aufser dieser Base erhielten sie eine nicht krystallisirbare Substanz, die zum Theile wenigstens aus krystallisirtem, an Aconitsäure gebundenem Aconitin bestehen dürfte. An diese Mittheilungen schliefst sich eine Kritik der in diesem JB., oben, mitgetheilten Arbeit von Wright und Luff über Aconitalkaloïde und eine den Gegenstand behandelnde Debatte, an der auch Wright Antheil nimmt. Nach Paul und King-

(1) JB. f. 1877, 889. — (2) JB. f. 1866, 488. — (3) JB. f. 1857, 416. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 9, 172.

setzt soll die Vorschrift von Duquesnel (1), die Sie und Wright im Wesentlichen bei der Gewinnung der Aconitbasen beobachteten, eine unvollständige Ausbeute liefern.

C. R. A. Wright und A. P. Luff (2) unterscheiden folgende Alkaloïde des Sabadillsamens : 1) *Cevadin* (Veratrin von Merck (3) und von Schmidt und Köppen (4); 2) *Veratrin* identisch mit dem Veratrin von Couërbe (5); *Cevadillin*, das Sabadillin von Weigelin und Dragendorff (6), welche theilweise Namensänderung vornehmlich durch die unten beschriebenen Spaltungsproducte der zwei anders benannten Alkaloïde begründet wird. Bei Darstellung der Alkaloïde wurden alle die Vorsichten gebraucht, die sich bei Gewinnung der Aconitbasen als nothwendig erwiesen hatten. Der Sabadillensamen wurde mit Alkohol, dem 1 Proc. Weinsäure zugesetzt war erschöpft, der concentrirte Extract mit Wasser von unlöslichem Harz, sodann mit Soda und Aether von den Alkaloïden befreit, die wieder in wässerige Weinsäure aufgenommen und wieder mit Soda und Aether ausgeschüttelt wurden. Die ätherische Lösung mit Benzolin versetzt liefs eine syrupöse, später theilweise erstarrende Masse fallen; die abgeprefsten, mit Alkohol gewaschenen und aus demselben wiederholt krystallisirten Krystalle schmelzen bei 205° wie das Veratrin von Merck und liefern verseift nur *Cevadinsäure* und sind *Cevadin*, während die rohe Masse bei der Verseifung auch *Veratrinsäure* giebt. Die durch das Benzolin gefällte, von den Krystallen des Cevadins getrennte syrupöse Masse löst sich in Aether nicht mehr vollständig. — Das Unlösliche wird in Weinsäure gelöst, mit Soda wieder gefällt und rasch mit Aether ausgeschüttelt; wird diefs wiederholt ausgeführt, so erhält man das *Cevadillin*. — Die ätherische Lösung der syrupösen Masse (siehe unten) abermals mit Benzolin versetzt, läfst beim Stehen einen Syrup fallen, der noch einige Cevadinkrystalle enthält; ersterer wird in verdünnter Schwefelsäure

(1) JB. f. 1872, 759. — (2) Chem. Soc. J. 33, 338; Chem. News 37, 246. — (3) JB. f. 1855, 568. — (4) JB. f. 1876, 832; f. 1877, 890. — (5) Ann. chim. phys. [2] 52, 352. — (6) N. Jahresber. Pharm. 27, 94.

gelöst und dann durch Ammoniak die freie Base, das *Veratrin* (von Couërbe) ausgefällt, das durch Verwandlung in das schwer lösliche Nitrat und dann in das krystallinische, beim Trocknen harzig werdende Sulfat gereinigt wird. — Weigelin's *Sabatrin* und *Sabadillin* konnten aus den rückständigen Laugen nicht gewonnen werden. Aus 20 Pfund (englisch) des Samens wurden 60 bis 70 g Rohalkaloïde und aus denen 9 g Cevadin, 6 g Veratrin und 3 g Cevadillin erhalten. Die Hauptmasse der Base krystallisirt nicht und ist höchst wahrscheinlich ein nicht krystallisirbares Gemisch der drei genannten Alkaloïde. *Cevadin* schmilzt bei 206° (corr.) und ist nach $C_{32}H_{49}NO_9$ zusammengesetzt, wie Schmidt und Köppen dieſs für Ihr Veratrin auch fanden (1). Es giebt unkrystallisirbare Salze, das *Golddoppelsalz* kann aus heiſsem Alkohol indeſs leicht krystallisirt erhalten werden, hat die Formel $C_{32}H_{49}NO_9 . HCl . AuCl_3 + 2 H_2O$ und wird bei 100° wasserfrei. Das Cevadin wird an der Luft opak, ohne aber an Gewicht zu verlieren. Mit Wasser oder besser mit alkoholischer Natronlauge erhitzt wird es nach der Gleichung $C_{32}H_{49}NO_9 + H_2O = C_5H_8O_2 + C_{27}H_{43}NO_8$ in eine weiſse Base, das Cevin und in Methylcrotonsäure gespalten, die identisch ist mit der von Frankland und Duppa (2), sowie mit der Cevadinsäure von Couërbe und von Pelletier und Caventou (3). Die angesäuerte Reactionsflüssigkeit lieferte ein saures Destillat, aus dem ein Barytsalz bereitet wurde, das ferner in's Natronsalz übergeführt, dieses mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt an diesen die Säure abgab, die bei 185 bis 190° destillirte, nach dem Erkalten gröſstentheils erstarrte, bei 64 bis 65° (corr.) sich verflüssigte. Das Silber- und Kupfersalz gab gut stimmende Zahlen, mit Aetzkali geschmolzen konnte durch fractionirtes Sättigen und Destilliren Propion- und Essigsäure isolirt werden. Das *Cevin* kann aus dem obigen Destil-

(1) Die von Ihnen aufgestellte, nach den gegenwärtigen Anschauungen unmögliche Formel $C_{32}H_{50}NO_9$ dürfte wohl auf einem Irrthum beruhen, trotzdem die Verfasser sie zu wiederholtenmalen gebrauchen. — (2) JB. f. 1865, 385. — (3) Ann. chim. phys. [2] 24, 69.

lationsrückstand nach dem Alkalischmachen mit Fuselöl extrahirt und nach dem Lösen in Essigsäure auf dieselbe Weise gereinigt werden. Es ist amorph, in Alkohol und Fuselöl leicht, schwierig in Chloroform, fast nicht in Aether löslich, schmilzt bei 145°. Seiner oben mitgetheilten Zusammensetzung entspricht auch das amorphe Quecksilberjodiddoppelsalz $C_{27}N_{43}NO_8HJ \cdot HgJ_2$. Cevadin mit Benzoësäureanhydrid auf 100° erhitzt liefert das *Benzoylcevadin* $C_{32}H_{48}(C_7H_5O)NO_9 + 1^1/_2H_2O$, das aus Aether krystallisirt (Cevadin nicht), bei 170 bis 180° schmilzt und ein Golddoppelsalz $C_{39}H_{53}NO_{10}HCl, AuCl_3$ liefert. Danach käme dem Cevadin die Formel $C_{27}H_{41}NO_6{<}^{OH}_{O \cdot CO \cdot C(CH_3)=C_2H_4}$ zu und steht dieſs wahrscheinlich in nächster Beziehung zum Pseudaconitin (S. d. JB. S. 899). — *Veratrin* (von Couërbe) ist immer amorph, aus Aether gereinigt ist es nach $C_{37}H_{53}NO_{11}$ zusammengesetzt. Sein *Goldsalz* ist amorph, schrumpft beim Trocknen hornartig ein : $C_{37}H_{53}NO_{11}, HCl \cdot AuCl_3$. Das Nitrat ist amorph, das Chlorhydrat und das Sulfat krystallisiren aber, wenn auch schwierig, letzteres war $(C_{37}H_{53}NO_{11})H_2SO_4 + 10\ H_2O$, mit etwas Neutralsalz verunreinigt. Das Veratrin schmilzt bei 180° (corr.), beim Verseifen liefert es die schon von Körner (1) als Dimethylprotocatechusäure erkannte Veratrinsäure und eine Base, das *Verin*, das in schon oft beschriebener Weise durch Aether ausgezogen und als firnifsartige Masse erhalten wird, die schon bei 95° etwa sintert und zwischen 130 und 145° schmilzt und amorphe Salze bildet. Ihre Zusammensetzung ist $C_{28}H_{45}NO_8$, das Veratrin ist demnach $C_{27}H_{42}NO_7\text{-}O\text{-}CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. — *Cevadillin*; das rohe Alkaloïd durch Verwandeln in das Tartrat und Extrahiren mit Aether oder Benzol nach dem Alkalischmachen gereinigt, ist amorph, schwierig in Aether, leichter in Benzol löslich, bei dessen Verdunsten es in amorphen Flocken herausfällt. Seine Zusammensetzung ist $C_{34}H_{53}NO_8$, mit der auch das Gold- und das Quecksilberjodiddoppelsalz übereinstimmen; durch Verseifen liefert es eine

(1) JB. f. 1876, 601.

flüchtige Säure, die höchst wahrscheinlich auch *Methylcrotonsäure* ist, so daſs die Spaltung der Gleichung $C_{34}H_{53}NO_8 + H_2O = C_5H_8O_2 + C_{29}H_{47}NO_7$ entsprechend vor sich gehen und eine neue Base, das *Cevillin*, entstehen dürfte. — Die unkrystallisirbaren Basen, die in den Mutterlaugen der obigen drei bleiben, bestehen vermuthlich gröſstentheils aus *Verin* und *Cevin*. Die mitunter beobachteten isomeren Modificationen des Cevadins (Veratrin) dürften nicht existiren, sondern unreines oder zersetztes Cevadin sein. Weigelin's *Sabadillin* dürfte das Cevadillin sein, Sein *Sabatrin* sowie Couërbe's *Sabadillinhydrat* sind Gemische von Zersetzungsproducten.

A. Tobien (1) hat in den Rhizomen von Veratrum album und Lobelianum der verschiedensten Abstammung nur *Jervin* und das *Veratroïdin* von Bullock (2) gefunden, von welchem ersteres in wildgewachsenen Pflanzen reichlicher vorkommt. Die Rhizome wurden mit Wasser, dem auf 2 kg der festen Substanz 36,8 g Phosphorsäure von 1,28 spec. Gewicht zugesetzt wurden, durchfeuchtet, dann mit 95 procentigem Weingeist wiederholt warm extrahirt, die Auszüge im Vacuum abgedampft. Der mit Wasser verdünnte Rückstand schied ein Harz ab, das getrocknet mit Aetzkalk gemengt, mit Wasser befeuchtet und mit Alkohol extrahirt wurde. Der Auszug wurde verdunstet, das rückständige Jervin in Essigsäure gelöst, mit Natriumcarbonat gefällt, wieder in Alkohol gelöst und nochmals derart behandelt, endlich als Nitrat mit überschüssigem Salpeter gefällt und aus demselben durch Zersetzen mit Soda und Verdunsten der alkoholischen Lösung in blendend weiſsen nadelförmigen Massen gewonnen. In derselben Weise wird das Jervin behandelt, das aus dem Filtrat des oben erwähnten Harzes auf Zusatz von Soda herausfällt. Das Jervin hat die Formel $C_{27}H_{47}N_2O_3$, sein Chlorid $C_{27}H_{47}N_2O_3 . HCl$, das Sulfat $C_{27}H_{47}N_2O_3, H_2SO_4$; es ist in Wasser äuſserst schwer löslich, in Alkohol leicht, suc-

(1) Inauguraldissertation, Dorpat 1877; Pharm. J. Trans. [3] 9, 808; aus Jahresber. f. Pharmacogn. u. s. w. von Draggendorff 1877, 49. — (2) JB. f. 1876, 831.

cessive schwieriger löslich in Chloroform, Amylalkohol, Benzol, Aether und Petroleum. Jervin mufs von concentrirter Schwefelsäure gelb, später gelbgrün gelöst, sein Chlorhydrat von Salpetersäure vorübergehend rosa gelöst werden. Seine Salze müssen noch in Lösung von 1 : 1200 in Wasser durch Salpeter gefällt werden. — Das *Veratroïdin* gewann Tobien aus den Filtraten vom Jervin und dessen Salzen, indem sie mit Aetzkali übersättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt wurden. Aus seiner essigsauren Lösung wird mit Salpetersäure der Rest von Jervin ausgefällt, das Filtrat nochmals wie beschrieben behandelt. Es kann aus Alkohol und Aether krystallisirt erhalten werden, und zwar leichter wie Veratrin, ist in Wasser beträchtlich, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Amylalkohol und Benzol, nicht in Petroleumäther löslich. Es dürfte nach $C_{51}H_{78}N_2O_{16}$ oder $C_{24}H_{37}NO_7$ zusammengesetzt sein. Fs wird mit Schwefelsäure und Zucker nicht blau (Veratrin) und unterscheidet sich ferner vom Veratrin, Sabatrin und Sabadillin, mit denen es die Schwefelsäurereaction theilt, dadurch, dafs es mit conc. Salzsäure schon in der Kälte roth wird, welche Färbung aber bald verschwindet. Mit Mineralsäuren giebt es keine schwerlöslichen Niederschläge. Aus frischen Rhizomen von V. Lobelianum wurden 0,018 bis 0,032 Proc. Veratroïdin, aus solchen von V. album 0,02 Proc. gewonnen. Die Zusammensetzung der aus Veratrumarten bisher erhaltenen Alkaloïde, die Er als natürliche Gruppe betrachtet, ist : *Veratrin* $C_{52}H_{86}N_2O_{16}$, *Veratroïdin* $C_{51}H_{78}N_2O_{16}$ oder $C_{24}H_{37}NO_7$, *Sabatrin* $C_{51}H_{86}N_2O_{17}$, *Sabadillin* $C_{41}H_{66}N_2O_{13}$, *Jervin* $C_{27}H_{47}N_2O_8$.

O. Hesse (1) empfiehlt folgende Formeln der *Alkaloïde* des *Sabadillsamens* zur Annahme und zwar :

	Chlorhydrat	Salzs. Goldchlorid	Sulfat
1) Sabadillin			
$C_{21}H_{35}NO_7$	$C_{21}H_{35}NO_7$, HCl	$C_{21}H_{35}NO_7$, HCl + $AuCl_3$	2($C_{21}H_{35}NO_7$), H_2SO_4.
2) Sabatrin			
$C_{26}H_{45}NO_9$	$C_{26}H_{45}NO_9$, HCl	$C_{26}H_{45}NO_9$, HCl + $AuCl_3$	2($C_{26}H_{45}NO_9$), H_2SO_4.
3) Veratrin			
$C_{32}H_{51}NO_9$	$C_{32}H_{51}NO_9$, HCl	$C_{32}H_{51}NO_9$, HCl + $AuCl_3$	2($C_{32}H_{51}NO_9$), H_2SO_4.

(1) Ann. Chem. 192, 186.

die mit den Resultaten der bisherigen Analysen von Schmidt und Köppen (1), Merck, und Weigelin (2) recht gut übereinstimmen.

Wird nach R. Schiff (3) *Strychnin* in Salpetersäure eingetragen und nach vollendeter Reaction, bei der reichlich salpetrige Gase entweichen, mit Wasser verdünnt, so fällt ein amorpher Körper heraus, der in Eisessig gelöst nach abermaligem Verdünnen eine neutrale amorphe gelbe Verbindung fallen läfst; kohlensaures Natron fällt sodann eine basische Substanz, vielleicht *Nitrostrychnin*. Wenn Strychnin mit concentrirter Salpetersäure längere Zeit gekocht wird, krystallisirt nach dem Abdampfen eine Säure der Formel $C_{16}H_{11}N_4O_{15}$ heraus, die oberhalb 300° unter Zersetzung schmilzt und rothe amorphe Salze liefert. Wasserstoffadditionsproducte des Strychnins konnten nicht dargestellt werden. Auf die von Schiff angestellten Vermuthungen über die Natur des Sauerstoffs in den *Chinabasen* und deren Oxyderivate, wie sie von Schützenberger (4) vermittelst salpetriger Säure erhalten wurden, sei verwiesen.

Wird nach H. Gal und A. Étard (5) fein gepulvertes *Strychnin* mit dem zehnfachen Volum kaltgesättigtem Barytwasser in möglichst luftfrei gemachten zugeschmolzenen Röhren durch etwa 40 Stunden auf 135 bis 140° erhitzt, so ist beim Oeffnen kein Druck bemerkbar. Die durch Kohlensäure vom Baryt befreite und im Kohlensäurestrome filtrirte Flüssigkeit wird im Vacuum abdestillirt. Es fallen schliefslich weifse Krystalle heraus, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Sie sind *Dihydrostrychnin* $C_{21}H_{26}N_2O_4$ (= Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$ + $2H_2O$). Dieser neue Körper stellt mikroskopische Prismen dar, ist in Salzsäure leicht löslich, liefert ein gut krystallisirtes Chlorhydrat und ein ebensolches schwer lösliches Tartrat. Die wässerigen Mutterlaugen enthalten noch das *Trihydrostrychnin* $C_{21}H_{28}N_2O_5$ gleich Strychnin + $3H_2O$, das hübsche gelbliche

(1) JB. f. 1876, 882. — (2) Mag.-Dissertation, Dorpat 1871. — (3) Gazz. chim. ital. 8, 82; Chem. News 37, 268; Ber. 1878, 1250 (Corresp.) — (4) JB. f. 1858, 878. — (5) Compt. rend. 87, 362.

Prismen und ein gut krystallisirtes gelbliches Tartrat liefert. Beide Körper sind ziemlich beständig, in Lösung aber, besonders das Trihydroderivat, außerordentlich veränderlich, so daſs bei ihrer Darstellung u. s. w. die Luft möglichst abgehalten werden muſs. Beide geben mit Silbernitrat einen Silberspiegel, reduciren Gold- und Platinchlorid unter Violettfärbung. Mit Schwefelsäure und Kaliumchromat geben sie die Strychninreaction nicht. Sie scheinen den Charakter von Aldehyden zu haben, wie auch ihr Verhalten gegen Natriumdisulfit zeigt und sind wahrscheinlich identisch mit dem Oxy- resp. Dioxystrychnin von Schützenberger (1).

R. Röhre (2) hat in Verfolgung einer Beobachtung von R. Fresenius die Producte untersucht, die reducirende Agentien in Salpetersäure-Brucinlösungen erzeugen. 1 Thl. Brucin in 25 Thl. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. gelöst, nach dem Gelbwerden mit überschüssiger Zinnchlorürlösung versetzt, wird wie bekannt rothviolett, die Flüssigkeit entfärbt sich aber nach und nach und setzt wohlausgebildete violette Krystalle ab, die in Salpetersäure unlöslich, in Wasser und den anderen Mineralsäuren mit violetter, in Kalilauge mit grüngelber, durch Säuren violett werdender Farbe auflöslich sind, von Alkohol spärlich, von den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie nicht aufgenommen werden. Dieselben enthalten kein Zinn. Wird anstatt Zinnchlorür Schwefelammonium angewendet, so liefert die anfangs violett gewordene, später rothe Flüssigkeit prachtvolle ziegelrothe glänzende Nadeln, die durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff gereinigt wurden und in kaltem Wasser wenig, leichter in heiſsem löslich sind, dasselbe sowie Mineralsäuren roth, Kalilauge blau färben. Letztere Lösung wird durch Säuren in Roth, durch Alkalien wieder in Blau verändert. Die Substanz scheint schwefelhaltig zu sein. — Schweflige Säure liefert unter den obigen Umständen ein Product, das dem durch

(1) JB. f. 1858, 378. — (2) Ber. 1878, 741.

Zinnchlorür darstellbaren ähnlich ist. — Schwefelwasserstoff erzeugt einen hellvioletten Niederschlag.

Zu ähnlichen Resultaten kam D. Lindo (1). Er erhielt den violetten Körper, indem Er die Lösung von *Brucin* in Salpetersäure mit überschüssiger schwefliger Säure versetzte, nach einigem Stehen in kleinen Nädelchen. Sie sind in kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem Wasser löslich, dürften wahrscheinlich das Nitrat einer Base sein, die auf Zusatz von Alkali frei gemacht wird, blau ist, aber bald in einen gelben Körper verändert wird. In nächster Beziehung zu dem violetten Salz steht ein gelbes krystallisirtes Nitrat, das entsteht, wenn Brucin und Salpetersäure erwärmt werden; nach dem Erkalten wird es durch zugesetzten Alkohol ausgefällt. Das violette Salz geht in wässeriger Lösung schon durch den atmosphärischen Sauerstoff, rascher durch oxydirende Agentien in das zweite über, welches wieder durch Reductionsmittel in die violette Verbindung umgewandelt wird. Das gelbe dürfte das *Cacothelin* von Strecker (2) sein. — In einer zweiten Abhandlung (3) wahrt Lindo mit Bezug auf die obige Arbeit von Röhre Seine Priorität.

W. A. Shenstone (4) kommt bei Untersuchung der Einwirkung von *Salpetersäure* auf *Brucin* zu ähnlichen Resultaten wie Cownley (5). Nur aus strychninhaltigem Brucin konnte Er beim Erhitzen mit Salpetersäure verschiedener Concentration Strychnin nachweisen, nicht bei sorgfältig gereinigtem. Es hängt aber wesentlich von der Concentration der Salpetersäure ab, ob das Strychnin nach beendeter Einwirkung noch nachweisbar ist. Vollständig *rein* kann das *Brucin* durch fractionirte Fällung erhalten werden, da es durch Strychnin aus seinen Salzen gefällt wird.

W. A. Shenstone's (6) weitere Untersuchung desselben Gegenstandes führte zu den nämlichen Resultaten; in jedem käufli-

(1) Chem. News **37**, 98. — (2) JB. f. 1854, 520. — (3) Chem. News **38**, 151. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 652. — (5) JB. f. 1876, 828. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 154.

chen Brucin wurde 0,25 bis 1,05 Proc. Strychnin gefunden. Brucin in kochendem Wasser suspendirt, mit etwa der Hälfte der zur Neutralisation nothwendigen Menge Essigsäure versetzt, lieferte so einen Körper, der vielleicht ein Brucinanhydrid ist, vielleicht aber auch dem *Igasurin* von Schützenberger (1) nahe steht. In der *Angustura*rinde fand Er nur sehr geringe Mengen *Strychnin*.

W. Martindale (2) theilt bei Besprechung der Eigenschaften des *Hyoscyamins* eine Darstellungsmethode von Thibaut mit. — Es werden die Samen zuerst mit Schwefelkohlenstoff entfettet, dann mit einer 2 bis 3procent. Weinsäurelösung in der Kälte 2 bis 3 Tage hindurch behandelt und der Extract dann mit einer Lösung von 15 Thl. Jodkalium und 7,5 Thl. Jod auf 250 Thl. Wasser gefällt. Der gewaschene Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, mit Aetzmagnesia vermischt zur Trockene gebracht (30 bis 35°) und mit Alkohol von 95 Proc. extrahirt. Die alkoholische Lösung abdestillirt, sodann mit Chloroform behandelt, liefert das Alkaloïd an letzteres ab. Durch Verdunsten der Lösungsmittel erhält man die krystallisirte Base, die durch Lösen in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure, Schütteln mit Chloroform von Unreinigkeiten befreit, sodann durch Fällen mit Potasche, Aufnehmen in Chloroform und Verdunstenlassen völlig rein erhalten wird. Das *Hyoscyamin* schmilzt bei 90°, es hat einen schwachen Geruch, scharfen bitteren Geschmack. Die weiteren Mittheilungen ersehe man in der Originalabhandlung, ebenso eine Entgegnung von R. Lawson (3).

F. Mols (4) bespricht die Darstellung des *Colchicins*.

H. C. Wood (5) isolirte aus den in Texas gewonnenen Bohnen von *Saphora speciosa* ein neues Alkaloïd, das *Saphorin*, indem Er sie mit Alkohol extrahirte, den filtrirten Extract mit Salzsäure ansäuerte, abdampfte, hierauf alkalisch machte und

(1) JB. f. 1858, 374; f. 1854, 524. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 8, 471. — (3) Ebendaselbst [3] 7, 507. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 9, 649. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 9, 1047.

mit Chloroform ausschüttelte. Das in Chloroform übergegangene Alkaloïd wurde durch Abdampfen, Aufnahme in verdünnte Säure und oftmalige Wiederholung dieser Operationen gereinigt. Es ist im reinen Zustand eine durchsichtige Flüssigkeit von alkalischer Reaction, löslich in Wasser, sowie in Aether und Chloroform. Das Chlorhydrat und Chloroplatinat krystallisiren sehr gut. Das Alkaloïd mit verdünnter Säure versetzt trübt sich anfangs von ausgeschiedenem basischem Salz, das in mehr Säure wieder löslich ist. Charakteristisch ist die blaurothe Färbung, die Eisenchlorid mit der Alkaloïdlösung (freie Base oder Salz ?) liefert.

Tanret (1) beschreibt eine *Darstellungsmethode* des *Ergotinins* (2). Nach dieser wird fein gepulvertes Mutterkorn mit 95 grädigem Alkohol erschöpft, der Auszug mit Aetznatron schwach alkalisch gemacht, im Wasserbad abdestillirt, der Rückstand mit viel Aether behandelt, der Aether durch Wasser sodann von einer in ihm gelösten seifenartigen Masse befreit. Der Aether wird hierauf mit einer wässerigen Citronsäurelösung geschüttelt, die mit Aether gewaschene Citratlösung hierauf durch Potasche zersetzt, das frei gewordene Alkaloïd in Aether aufgenommen, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, schliefslich abdestillirt. Beim Beginn einer Trübung wird in eine Schale entleert, in der dann bald *krystallisirtes Ergotinin* anschiefst; eine zweite Concentration liefert noch etwas desselben, die Mutterlauge enthält *unkrystallisirtes Ergotinin*. 1 kg Mutterkorn liefert derart bis 1,2 g Ergotinin, von dem etwa ein Dritttheil krystallisirt. Tanret weist nach, dafs beide Alkaloïde, das krystallisirte und das amorphe, gegen verschiedene Reagentien sich gleich verhalten, auch sonst gleiche Eigenschaften besitzen, dafs das amorphe nur im Allgemeinen löslicher ist. Die krystallisirte Base geht unter Einflufs von Licht und Wärme aufserordentlich leicht in die amorphe über. Die Zusammensetzung

(1) Compt. rend. 86, 888; Pharm. J. Trans. [3] 7, 249. — (2) JB. f. 1877, 948; f. 1876, 884; f. 1875, 782.

der ersteren wurde mit $C_{35}H_{40}N_4O_6$ ermittelt, die des *Chlorhydrats* und der *Bromwasserstoffsäureverbindung* mit $C_{35}H_{40}N_2O_6HCl$, resp. $C_{35}H_{40}N_2O_6$, HBr (1). Die Salze des amorphen Ergotinins geben ähnliche Zahlen. Die zwei Salze sind auch amorph, wenn sie aus krystallisirter Base dargestellt sind. Letztere scheint nur das Sulfat und Lactat krystallisirt liefern zu können.

T. Blumberg (2) lieferte eine ausführliche Abhandlung über das *Ecbolin* (3), *Ergotin* (4) und *Pikrosclerotin* (5), deren hauptsächlichstes Ergebnifs, dafs die erstgenannten zwei Basen identisch sein dürften.

A. W. Gerard (6) hat aus einer australischen Drogue, *Pituri* oder Pitchere genannt, die Blätter und Zweige darstellte, ein Alkaloïd, das *Piturin*, dargestellt, das mit den gewöhnlichen Reagentien Niederschläge liefert, löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform ist, dessen Nitrat und Chlorhydrat nicht krystallisiren, aber neutrale Reaction besitzen.

Th. Sachs (7) hat das *Curarin* untersucht und zunächst gefunden, dafs das krystallisirte Curarinsulfat von Preyer (8) im Wesentlichen aus Calciumphosphat und -carbonat mit etwas organischer Verunreinigung bestand. Curarin wurde von Ihm aus Curare derart dargestellt, dafs letzteres mit kaltem Wasser verrieben, filtrirt und so 75 Proc. löslicher Bestandtheile gewonnen wurden. Die eingetrocknete Lösung wieder in Wasser aufgenommen und mit Kaliumquecksilberjodid versetzt, liefert einen das Curarin haltenden Niederschlag, der durch SH_2 zersetzt, dann mit Bleiacetat gefällt und so in Curarinacetat verwandelt wurde. Letzteres liefert mit Natriumplatinchlorid einen gelben voluminösen, äufserst leicht zersetzlichen Niederschlag, der rasch

(1) Die mit 4 Atomen N dürfte wahrscheinlich die richtige sein, da für selbe die berechneten und die bei der Analyse gefundenen Werthe angeführt sind. Es ist ein etwas grober Schreib- oder Satzfehler, dafs die Ergotininformel einmal 4, einmal 2 N enthält. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 23, 66, 147. — (3) JB. f. 1869, 797. — (4) JB. f. 1867, 766. — (5) JB. f. 1877, 944. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 252. — (7) Ann. Chem. **191**, 254 — (8) JB. f. 1865, 455.

violett wird und in ganz zersetztem Zustand allerdings die von Preyer ermittelte Zusammensetzung hat. Dasselbe tritt ein, wenn salzsaures Curarin in Anwendung kommt. Die gewöhnlichen Alkaloïdreagentien liefern zum Theil charakteristische Reactionen, die in der Originalabhandlung genauer beschrieben sind. Hier sei nur erwähnt, dafs das Curarin mit Schwefelsäure sich roth und nicht, wie Preyer behauptet, blau färbt. Sachs fand, dafs im Curare, dessen Qualität Er übrigens sehr verschieden gefunden hat, das Curarin an Schwefelsäure und nicht wie Roulin und Boussingault behaupten an Essigsäure gebunden ist. Die Analyse der Pikrinsäureverbindung lieferte Zahlen, die zur Formel $C_{24}H_{38}N_4O_7$ stimmen; aus diesen berechnet Sachs die Formel des Curarins mit $C_{18}H_{35}N$, während die Analyse der Curarinquecksilberjodverbindung ein kleineres Mischungsgewicht vermuthen liefse.

G. Fraude (1) hat aus der Rinde der *Aspidosperma Quebracho* (2) durch Auskochen mit 2procentiger Schwefelsäure einen dunkelbraunen bitterschmeckenden Auszug erhalten, der mit Bleiacetatlösung von Gerbsäuren und Farbstoffen befreit, nach dem Entbleien mit Natriumcarbonat versetzt einen Niederschlag lieferte, der wiederholt in Alkohol gelöst, mit Thierkohle behandelt und heifs mit etwa dem gleichen Volum Wasser versetzt, kleine weifse prismatische Krystalle lieferte, die leicht in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in Wasser sind. Dieser neue Körper, das *Aspidospermin*, schmilzt bei 205 bis 206°. Bei stärkerem Erhitzen wird er unter Entwickelung entfernt acroleïnartig riechender Dämpfe zersetzt, mit Kali geschmolzen riecht er nach Thierbasen. Sein salz- und schwefels. Salz sind in Wasser leicht löslich und schmecken bitter wie Chininsalze. Sublimatlösung fällt weifs flockig, Phosphorwolframsäure weifs amorph. Das Alkaloïd in sehr wenig Salzsäure gelöst und mit conc.

(1) Ber. 1878, 2189. — (2) Auf die von Schickendanz über das Vorkommen des Quebrachobaumes und die von Dingler über die pharmacognostischen Eigenschaften der Rinde beigefügten Mittheilungen siehe die Originalabhandlung.

Platinchloridlösung versetzt, liefert eine krystallinische Doppelverbindung, deren wässerige Lösung sich leicht zersetzt. Fraude hält es noch für ungewiſs, ob dem Aspidospermin die Formel $C_{22}H_{30}N_2O_2$ oder die $C_{22}H_{28}N_2O_2$ zukommt und dem Platinsalz die entsprechenden $(C_{22}H_{31}N_2O_2)_2PtCl_6$, oder $(C_{22}H_{29}N_2O_2)_2PtCl_6$, auf welche die ausgeführten Analysen in gleicher Weise stimmen.

F. Selmi (1) hat Seine Erfahrungen über die *Cadaveralkaloïde*, die Er *Ptomaïne* nennt, in einer ausführlichen Schrift (2) zusammengefaſst, die in praktischer Beziehung insbesondere auf das Verhalten derselben bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen hinweist, den Unterschied zwischen denselben und den ihnen sehr ähnlichen Pflanzenalkaloïden (Coniin, Morphin, Codeïn, Atropin und Delphinin) behandelt, dann die durch das Bekanntwerden der Ptomaïne nothwendig gemachten Vorsichtsmaſsregeln bei Auffindung von Pflanzenbasen in Cadavern erörtert. — Aus Leichen, deren Verwesung in Folge der Anwesenheit von Arsentrioxyd nach etwa einem Monat noch wenig vorgeschritten war, isolirte F. Selmi (3) ein *krystallisirendes* Cadaveralkaloïd, das in Aether löslich ist, krystallisirte Salze bildet und auf Frösche giftig wirkt. Es ist frei von Phosphor und Arsen, wird durch Salpetersäure sehr schwierig zerstört und seine Reactionen, die Selmi ausführlich beschreibt, sind mit jenen, die für die bekannteren giftigen Pflanzenalkaloïde charakteristisch sind, nicht zu verwechseln.

Kohlenhydrate, Glycoside.

O. Hesse (4) hat den Schmelzpunkt des vollkommen reinen *Honigzuckers* bei 83° gefunden und constatirt, daſs der

(1) Ber. 1878, 808 (Corresp.); Monit. scientif. [3] 8, 499. — (2) Sulle ptomaine od alcaloidi cadaverici e loro importanza in tossicologia. (Bologna 1878.) — (3) Ber. 1878, 1888 (Corresp.). Atti dei Lincei. Vol. II; Monit. scientif. [3] 8, 1400. — (4) Ann. Chem. 192, 169.

Verflüssigungspunkt der *Glucose* verschiedener Abstammung nie ganz constant, immer aber innerhalb der Temperaturgrenzen 80 bis 84° gelegen ist. Der Stärkezucker b (1), dessen Schmelzpunkt bei 76° beobachtet wurde, stimmte nach der Reinigung aus Alkohol und Wasser mit dem Honigzucker in jeder Beziehung überein. Die Glycoselösungen verlieren, längere Zeit an der Luft erwärmt, an Rotationsvermögen, wie an Zucker der β-Modification beobachtet wurde. Das Glycoseanhydrid geht, wie das Verhalten gegen das polarisirte Licht lehrt, beim Schmelzen in die β-Modification über. Die geschmolzene Glycose in Wasser gelöst krystallisirt dann wieder als α-Zucker. Die von Anthon (2) beobachtete Existenz einer halbgewässerten Glycose $C_6H_{12}O_6 + {}^1/_2 H_2O$ erklärt Hesse dadurch, daſs sich aus sehr concentrirten Lösungen neben dem Glycosehydrat mitunter auch derbe Krystalle des Anhydrids abscheiden können, wie Er in einem Falle beobachtet hat.

O. Hesse (3) benennt *Phlorose* den Zucker, welcher durch Zersetzung des Phloridzins mittelst Schwefelsäure nach dem Verfahren von Schiff gewonnen wird. Der wiederholt aus Alkohol krystallisirte Zucker ist lufttrocken nach $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ zusammengesetzt, verliert sein Krystallwasser schwierig bei 80°, vollständig bei 100°, schmilzt im Mittel bei 74° und besitzt dasselbe Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung wie *Glucose*. Phlorose giebt unter keinen Umständen ein krystallisirendes Anhydrid, dreht auch das polarisirte Licht nur etwa $^5/_6$ mal so stark wie die Glucose, mit der sie also nicht identisch sein kann. Hesse läſst es vorläufig unentschieden, ob der nach dem Verfahren von Stas aus dem Phloridzin erhaltbare Zucker Phlorose sei oder nicht.

Nach H. Morin (4) wird Saccharose, unter gewissen Bedingungen mit Wasser geschmolzen, in eine glasige Masse verwandelt, die bei langsamer Abkühlung prismatische Krystalle

(1) JB. f. 1875, 182. — (2) JB. f. 1859, 786. — (3) Ann. Chem. 192, 173. — (4) Compt. rend. 86, 1088.

enthält, bei sehr rascher Kühlung aber vollkommen durchsichtig bleibt, sehr hart und außerordentlich spröde ist. Der Gehalt an Saccharose und reducirendem Zucker ist von Dauer und Temperatur des Schmelzens abhängig, der Wassergehalt, durchschnittlich 3,28 Proc., soll aber constant sein. Die geschmolzene Saccharose, die beim Erwärmen unter Wärmeentwicklung krystallinisch wird, eignet sich nach Morin zur Demonstration jener Erscheinung. Morin bestätigt die Angabe von Mitscherlich über die Umwandlung der Saccharose bei hoher Temperatur und bestimmte den Gehalt an unverändertem Zucker sowie an gebildetem reducirendem an Proben, die unterhalb 160° verschiedene Zeit bei verschiedenen Temperaturen gehalten werden, wobei sich selbstverständlich die Umsetzung als direct proportional jenen beiden Größen erwies.

E. Maumené (1) beschreibt unter dem Namen *Diésäure (Acide diéthique)* ein Oxydationsproduct des *Zuckers*, erhalten bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat. Das Kalisalz derselben ist in großen Prismen erhaltbar; seine wässerige Lösung wird nur von Bleizucker gefällt, reducirt Gold- und Silbersalze und liefert leicht Doppelsalze. Die Zusammensetzung der freien Säure ist $C_2H_4O_4$, die des Kalisalzes $C_2H_3KO_4$ und die Entstehung des letzteren der Gleichung entsprechend $C_{12}H_{22}O_{11} + 6 MnO_4K = 6 C_2H_3KO_4 + 3 Mn_2O_3 + 2 H_2O$. Maumené wirft selbst die Möglichkeit auf, daß diese Seine Säure Glycoxylsäure sein könnte.

H. Pellet (2) untersuchte, durch welche Einflüsse die Umwandlung der *Saccharose* in *Invertzucker* vor sich gehe und kommt durch seine Versuche zu dem Resultate, daß die Inversion reiner Zuckerlösungen durch Erhitzen herbeigeführt werde, durch die Gegenwart von Glucose begünstigt wird, vorausgesetzt, daß nicht concentrirteste Lösung von Saccharose vorliegt, daß mineralische Salze, wie Kaliumnitrat und Chlorid, die Inversion bedeutend begünstigen, organische Salze schwache

(1) Bull. soc. chim. [2] 30, 99. — (2) Ann. chim. phys. [5] 13, 394.

Wirkung äufsern. Die organischen Salze waren solche, die durch Fällen einer Melasselösung mit Bleiacetat, Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Abstumpfen der sauren Lösung mit einem Gemisch von 4 Thl. Kalium- und 1 Thl. Natriumcarbonat gewonnen waren. Im Allgemeinen ist die in verdünnteren Zuckerlösungen invertirte Procentmenge von Saccharose weit bedeutender als in concentrirten. Die Glucose der Raffinagemelassen ist durch das Zusammenwirken der genannten Mittel gebildet.

Durin (1) stellte durch directe Versuche fest, dafs die Umwandlung der Saccharose der Zuckersäfte in Glucose nicht Wirkung eines fermentösen Processes, sondern auf reine chemische Actionen zurückzuführen sei, durch die blofse Wirkung der Wärme beschleunigt werden könne. Die Anwesenheit fertig gebildeter Glucose ist ohne Einflufs, dafür die Reaction der Lösung von Wichtigkeit; alkalische Lösungen verändern sich weit schwieriger.

U. Gayon (2) hat den Nachweis, dafs der in Rohzuckern und Melassen enthaltene *inactive Zucker* (3) kein Individuum, sondern ein Gemenge von Dextrose und Levulose sei, in folgender Art erbracht. Er fand, dafs der Mucor circininelloïdes wohl die Gährung der Glucosen, nicht aber die Inversion der Saccharose bewirken könne, dafs er ferner die Dextrose leichter als die Levulose in Gährung versetze. Eine Reihe von Versuchen, ausgeführt mit Rohrzucker, mit dem aus solchem durch Waschen erhaltenen Syrup und mit Melassen zeigte, dafs nach dem Einsäen des Mucor der reducirende Zucker nach und nach abnehme, dafs das Drehungsvermögen der Lösung anfangs auch falle, dann aber wieder steige um die ursprüngliche Gröfse einzunehmen, was dafür spricht, dafs der scheinbar inactive Zucker ein Gemenge der beiden entgegengesetzt drehenden Zuckerarten im richtigen Verhältnisse sei. Die besondere Wirkung des M. circinelloïdes

(1) Compt. rend. 87, 754. — (2) Compt. rend. 87, 407. — (3) JB. f. 1876, 841, 842.

auf Glucose könnte zur Gewinnung der Saccharose aus Melassen anwendbar sein.

H. Fudakowski (1) hat die beiden von Ihm (2) erhaltenen, aus dem *Milchzucker* entstehenden Zuckerarten näher untersucht. Den von Ihm schon früher (3) als Lactoglucose und als identisch mit Traubenzucker bezeichneten Zucker hat Er als solchen vollkommen bestätigen können. Den zweiten, *Galactose* benannt, der aus 98 Proc. Alkohol in wasserfreien Prismen anschiefst, die strahlig zu Körnern gruppirt sind, hat Er genauer untersucht. Derselbe löst sich bei 20° in 167 Thl. 85procent. Alkohol; 1 Mol. desselben reducirt 4 Mol. $CuSO_4 + 5 H_2O$ und dem entsprechend auch Cyanquecksilber (Lactoglucose 5 Mol. $CuSO_4 + 5 H_2O$). Er schmilzt lufttrocken bei 118 bis 120°, bei 100° getrocknet erst bei 142 bis 144° (Lactoglucose bei 70 bis 71°, resp. 132 bis 135°). Galactose mit der 6 bis 8 fachen Menge Essigsäureanhydrid während 24 Stunden auf 160° erhitzt lieferte eine gefärbte Flüssigkeit, die mit Wasser versetzt einen pechartigen, bald fester werdenden Körper fallen liefs, der wiederholt in Alkohol gelöst, mit Thierkohle behandelt und mit Wasser gefällt und gewaschen endlich in eine gummiähnliche hellgelbe Masse von bitterem Geschmack überging, die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet bei 62° weich wurde und bei 66 bis 67° schmolz (der aus Lactoglucose durch dasselbe Verfahren erhaltene Körper erweicht bei 47°, schmilzt bei 51°). Das *Galactoseacetylderivat* ist nach Elementaranalyse und Acetylbestimmung (durch Schiff) eine *Pentacetylgalactose* $C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$. *Galactose* in Methylalkohol gelöst liefert mit methylalkoholischer *Baryt*lösung einen weifsen amorphen Niederschlag, der im Vacuum über Kalk getrocknet Zahlen liefert, die der Formel $4(C_6H_{11}O_6)Ba_2 . BaO$, also ganz der entsprechenden Glucoseverbindung von Péligot (4) entsprechen. Während reiner Milchzucker mit 2 Thl. Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht 13,01

(1) Ber. 1878, 1069; Bull. soc. chim. [2] 30, 483 (Corresp.). — (2) JB. f. 1876, 841. — (3) Ebendaselbst. — (4) Gerhardt, Traité chim. org. 2, 547.

Proc. Schleimsäure lieferte, gewann Er bei derselben Behandlung aus Galactose 49,35 Proc. der Säure, wonach die Galactose 26,36 Proc. des gebrauchten Milchzuckers ausmachen würde. Die Galactose liefert mit *Chlornatrium* krystallisirende Verbindungen, wird aus sehr verdünnten (0,5 procentigen) Lösungen durch ammoniakalisches Bleiacetat nur unvollständig, sehr vollständig aber durch alkoholische Kalilösung aus einer siedend gesättigten Lösung in 90 Proc. Alkohol gefällt. Sie löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe und verhält sich zu ammoniakalischer Silberlösung, basischem Wismuthnitrat, zu Indiglösung, zu Pikrinsäurelösung und mit verdünnter Natronlauge erhitzt genau so wie Glucose. — Fudakowski hat aufserdem gefunden, dafs der von G. Meifsner (1) im Ochsenherzen aufgefundene Zucker, den Er in ganz frischen Herzen nur spurenweise, in weniger frischen zu 0,0043 Proc. neben 0,0316 Proc. Inosit auffand, keine Schleimsäure liefert. Dasselbe negative Resultat wurde erhalten, als Leinsamenschleim, dargestellt nach dem Verfahren von Kirchner und Tollens (2), mit künstlichem Magensaft behandelt und der resultirende Zucker wie oben mit Salpetersäure behandelt wurde. Er fand auch bestätigt, dafs, wie Scheibler (3) angiebt, die beiden Spaltungsproducte der Arabinsäure keine Schleimsäure liefern. Nach Fudakowski werden Pflanzenschleim und Gummi schon durch künstlichen Magensaft in Zucker übergeführt. Durch Versuche, die die Originalabhandlung detaillirt enthält, fand Er ferner, dafs bei eben genannter Einwirkung Pepsin die Zuckerbildung fördert, Pankreasferment jedoch nicht. — Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf *Dulcit* erhielt Er einen gleich den Glucosen reducirenden Körper, der in Alkohol leicht löslich, optisch unwirksam ist und der von Carlet (4) erhaltenen Traubensäure entspricht, entstanden nach der Gleichung :

$$2\,C_6H_{14}O_6 + KMnO_4 = 2\,C_6H_{12}O_6 + Mn(OH)_2 + KOH.$$

(1) JB. f. 1862, 532. — (2) JB. f. 1875, 799. — (3) JB. f. 1873, 829. — (4) JB. f. 1860, 249.

Tanret und Villiers (1) haben den *Inosit*, aus dem Muskelfleische und den grünen Erbsen, mit dem aus den Blättern des Nufsbaumes von Ihnen dargestellten Nucit (2) krystallographisch verglichen und gefunden, dafs vollständige Identität vorliegt. Die erhaltenen Daten stimmten mit jenen, die Zepharovich (3) über den Inosit mittheilt, den Gintl (4) aus den Blättern von Fraxinus excelsior erhielt, gleichfalls überein. Sie fanden ferner, dafs der Inosit auch in den Pflanzen von einem gährungsfähigen und Fehling'sche Lösung reducirenden Zucker begleitet ist, weshalb nach Ihnen der Inosit ein Umwandlungsproduct der Glucose sein könnte. Ihre frühere Ansicht (5) über die Verschiedenheit der unter dem Namen Inosit aus verschiedenen Pflanzen dargestellten Zucker ist somit widerrufen.

W. J. Lewis (6) untersuchte die Krystallformen des *Inosits* und *Quercits*. Ersterer ist monoklin und bei ihm beobachtete Er die Flächen 010, 110, 210, 410, 101, $\bar{1}$01, 012. Das Achsenverhältnifs wurde mit a : b : c = 1,0802 : 1 : 0,7869 gefunden. Die Formen des *Quercits* sind 100, 110, 001, 011, $\bar{1}$01, sein Achsenverhältnifs a : b : c = 1 : 1,241 : 0,95. Siehe diesen JB. S. 545.

G. Wolfram (7) hat eine grofse Zahl von Proben *nitrirter Cellulose* von Ihm unter den verschiedenartigsten Verhältnissen dargestellt, untersucht und gelangt zu folgenden Resultaten. Es giebt vier *Nitroverbindungen* der *Cellulose*: 1) *Pentanitrocellulose* $C_6H_5(NO)_5O_5$; 2) *Tetranitrocellulose* $C_6H_6(NO)_4O_5$; 3) *Trinitrocellulose* $C_6H_7(NO)_3O_5$ und 4) *Dinitrocellulose* $C_6H_8(NO)_2O_5$; mit der Menge der Schwefelsäure, der Concentration der Salpetersäure, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur steigt die Zahl der eintretenden Nitrogruppen, letzterer Umstand bedingt auch die Schnelligkeit der Einwirkung, die Structur u. a. physikalische Eigenschaften der Nitrocellu-

(1) Compt. rend. 86, 486. — (2) JB. f. 1877, 902. — (3) JB. f. 1868, 800. — (4) Ebendaselbst. — (5) JB. f. 1877, 902. — (6) Phil. Mag. [5] 5, 140 und 141. — (7) Dingl. pol. J. 230, 45, 148.

losen. Die durch Nitrirung entstehenden Producte sind meistens Gemenge der oben genannten Nitrirungsstufen, können nur unvollständig durch Lösungsmittel getrennt werden, nur die Pentaverbindung ist leicht rein darstellbar. Nitroverbindungen, die mehr als 41,89 Proc. NO liefern, enthalten freie Salpetersäure, solche mit unter 22,22 Proc. NO unveränderte Cellulose. Sehr concentrirte Salpeterschwefelsäure wirkt auf Cellulose verschiedener Abkunft in gleicher Weise ein, nicht aber schwächere Säuregemische. Je leichter eine Faser durch Schwefelsäure pergamentisirt wird, desto schwieriger wird sie nitrirt und umgekehrt. Die Löslichkeit der Nitrocellulosen ist schliefslich nicht nur von der Zusammensetzung, sondern auch von der Structur derselben wesentlich abhängig. Auf die zahlreichen Details mufs verwiesen werden.

Musculus and Gruber (1) nehmen als Zwischenglieder der Einwirkung von *Diastase* oder *verdünnter Schwefelsäure* auf *Stärke*, zwischen letzterer und der Glucose an :

		Drehungsvermögen	Reductionsfähigkeit	Färbung durch Jod
Lösliche Stärke		+ 218°	6	in Lösung weinroth
	Wird durch Diastase sehr leicht angegriffen			fest blau
Erythrodextrin (von Brücke)	Der Hauptbestandtheil des käuflichen Dextrins ist stets löslich in Wasser, wird von Diastase sehr leicht angegriffen			immer roth
Achroodextrin α		+ 210°	12	nicht
	Diastase wirkt schwierig ein			
Achroodextrin β	werden durch Diastase	+ 190°	12	"
Achroodextrin γ		+ 150°	28	"
Maltose	gar nicht angegriffen	+ 150°	66	"
Glucose		+ 56°	100	"

Mit fortschreitender Umwandlung nimmt das Drehungsvermögen ab, die Reductionsfähigkeit zu. Die Verfasser erklären den gesammten Procefs durch die Annahme, die Stärke sei $(C_6H_{10}O_5)_n$; bei der Einwirkung von Diastase wird in jeder Phase unter Wasseraufnahme Maltose abgespalten und ein neuer Körper

(1) Compt. rend. 86, 1459; Zeitschr. physiol. Chem. 2, 177.

$(C_6H_{10}O_5)_m$ mit kleinerem Index (die verschiedenen Dextrine) gebildet, der abermals Maltose abspaltet u. s. w., bis das γ-Dextrin unter bloſser Wasseraufnahme in Maltose übergeht, die wieder Wasser aufnimmt und Glucose bildet. — Ausführlicher ist die Arbeit in Zeitschr. physiol. Chem. mitgetheilt, aus der noch nachzutragen ist, daſs bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke neben viel Maltose wenig Traubenzucker gefunden wurde, bei Einwirkung von Schwefelsäure bildet sich letzterer in gröſseren Mengen. Die in beiden Fällen entstehenden Dextrine sind verschieden. Das durch Diastase entstehende wird von diesem Agens weiter nicht mehr angegriffen, das durch Schwefelsäure gebildete lieferte mit Diastase Zucker. Ob dieſs oder jenes der beschriebenen Dextrine entsteht, beruht auf ziemlich subtilen Bedingungen, welche die Originalabhandlung detaillirt mittheilt.

Lescoeur und Morelle (1) haben das *Inulin* aus Alantwurzel, aus der Wurzel der Cichorie und den Dahlien dargestellt und vollkommen identisch gefunden. Das Drehungsvermögen war bei gewöhnlicher Temperatur allerdings nicht gleich ($\alpha = -32^0$ für jenes aus den Alant- bis -26^0 für das aus Dahlienwurzel), wurde aber für alle zwischen — 35 und 37^0 gefunden, als heiſse concentrirte Lösungen in Anwendung kamen, obschon Sie früher constatirten, daſs das Drehungsvermögen der wässerigen Lösungen sich bei Temperaturerhöhung so gut wie nicht ändere. Unter Einhaltung möglichst gleicher Bedingungen zeigten im Laurent'schen Apparat :

Inulin aus Alantwurzel $(\alpha)_D = -36{,}56^0$

„ „ Dahlienwurzel $(\alpha)_D = -36{,}57^0$

„ „ Cichorienwurzel $(\alpha)_D = -36{,}18^0$.

Eben so gleich fanden Sie das Verhalten der Inuline gegen Essigsäureanhydrid. Alle drei lieferten mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid und der doppelten von Eisessig erhitzt durch Aether fällbares *Triacetylinulin* $C_{12}H_{17}O_{10}(C_2H_3O)_3$ und in Aether lösliches *Tetracetylinulin* $C_{12}H_{16}O_{10}(C_2H_3O)_4$.

(1) Compt. rend. 87, 216.

Letzteres entsteht auch durch viertelstündiges Kochen von Inulin mit der doppelten Menge Eisessig. Wird die dreifache Menge genommen und eine halbe Stunde gekocht so entsteht immer *Pentacetylinulin* $C_{12}H_{15}O_{10}(C_2H_3O)_5$. Das Inulin besitzt schwach saure Eigenschaften. Mit Aetzkali, Aetznatron, Aetzkalk geht es durch Alkohol fällbare Verbindungen ein, die gummiartig sind und sowohl durch Kohlensäure als auch durch viel Wasser zersetzt werden. Die *Kalium*verbindung, welche aus allen drei Inulinsorten dargestellt wurde, besafs ein Drehungsvermögen von etwa — 33°.

C. Liebermann und O. Hörmann (1) haben Amasia-Gelbbeeren (Rhamnus infectorius) mit dem $2^1/_2$ bis 3 fachen Gewicht Alkohol (90 Proc.) etwa einen Tag lang gekocht und aus dem Filtrat beim Verdunsten zuerst ein harziges, nicht näher beschriebenes *Glucosid*, dann hellgelbe blumenkohlähnliche Massen von *Xanthorhamnin* erhalten, die aus Alkohol gereinigt wurden. Letzteres ist unzweifelhaft identisch mit dem α-Rhamnegin von Schützenberger (2) und dem Rhamnegin von Lefort (3). Die Ausbeute betrug 6,2 Proc. harziges und 6,1 Proc. krystallisirtes Glycosid. Das Rhamnoxanthin ist sehr leicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich, nicht in Aether, Benzol und Chloroform. Am deutlichsten krystallisirt es aus einem Gemisch von Wasser, Alkohol und Aether. Es vergährt nicht mit Hefe, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird es leicht, schwieriger von Essigsäure, in Zucker, dem *Rhamnodulcit* und in *Rhamnetin* gespalten. Mit Beziehung auf diesen Zerfall dürfte es die Formel $C_{48}H_{66}O_{29}$ haben und jener durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Xanthorhamnin}}{C_{48}H_{66}O_{29}} + 5\,H_2O = \underset{\text{Rhamnetin}}{2\,C_{12}H_{10}O_5} + \underset{\text{Rhamnodulcit}}{4\,C_6H_{14}O_6}$$

ausgedrückt werden, die auch den quantitativen Ergebnissen sehr gut entspricht. *Xanthorhamninkalium* $C_{48}H_{62}K_4O_{29}$ entsteht durch Versetzen einer concentrirt alkoholischen Lösung von

(1) Ber. 1878, 952 u. 1618. — (2) JB. f. 1868, 774. — (3) JB. f. 1866, 650.

Xanthorhamnin mit etwas überschüssigem alkoholischem Kali als dicker gelber Niederschlag, der rasch abfiltrirt und im Vacuum getrocknet werden mufs. Mit absolutem Methylalkohol und methylschwefels. Kali auf 120 bis 130° erhitzt wird nicht die Xanthorhamninverbindung, sondern *Dimethylrhamnetin* $C_{12}H_8O_5(CH_3)_2$ gebildet, das hübsche hellgelbe Nädelchen darstellt, vom Schmelzpunkt 156 bis 157°. Eine ähnliche Umwandlung erfährt das Xanthorhamnin auch beim Erwärmen bei 130°, schneller bei 160°, wobei es unter Abspaltung von Zucker in Rhamnetin übergeht, ohne dafs ein merklicher Gewichtsverlust stattfände. Das *Rhamnetin* $C_{12}H_{10}O_5$ wird aus dem Glucosid am besten erhalten, indem 100 g desselben in 700 g Wasser gelöst mit 30 g concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade bis zur eben beginnenden Ausscheidung erhitzt werden. Das so in mikroskopischen Nadeln herausfallende Spaltungsproduct ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich, aus Phenol krystallisirt es in deutlichen gelben Nadeln. — *Acetylrhamnetin* $C_{12}H_8O_5(OC_2H_3O)_2$ entsteht, wenn gleiche Theile Rhamnetin und geschmolzenes essigs. Natron mit 3 bis 4 Thl. Essigsäureanhydrid gekocht werden. Die anfangs dunkelgelbe Flüssigkeit wird bald hell und erstarrt zu einer weifsen strahligen Masse, die am besten aus Alkohol mit $^1/_{10}$ Eisessig in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 183 bis 185° erhalten wird. — Diese *Acetylirungsmethode* verdient vor der gewöhnlichen mit blofsem Anhydrid den Vorzug, da sie das Einschliefsen in Röhren unnöthig macht, indem durch sie auch schwierig acetylirbare Substanzen bei niedrigerer Temperatur vollständig umgewandelt werden. Das essigs. Natron wirkt in allen Fällen derart, dafs zuerst das Natronsalz der betreffenden Substanz entsteht, das dann mit Essigsäureanhydrid reagirt. *Propionylrhamnetin* $C_{12}H_8O_5(OC_3H_5O)_2$, analog der vorigen Verbindung erhaltbar, ist zuerst zähe, dann krystallinisch und bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 158 bis 162°. *Benzoylrhamnetin* $C_{12}H_8O_5(OC_7H_5O)_2$ wird durch Erhitzen von 1 Thl. Rhamnetin mit 4 Thl. Benzoësäureanhydrid auf 150° erhalten, ist in Alkohol und Chloroform schwer, leicht in Eisessig löslich, schmilzt bei 210 bis 212°. *Dibromrhamnetin* $C_{12}H_8Br_2O_5$.

Zu 10 Thl. in Eisessig suspendirtem Rhamnetin werden 14 Thl. Brom zugetröpfelt. Die Masse wird nach 12 Stunden zunächst mit Wasser sodann Alkohol gewaschen und durch Krystallisation aus letzterem in gelben Nadeln erhalten, die überaus schwer verbrennlich, in Alkalien mit gelber Farbe, in heifsem Alkohol und Eisessig leicht, auch in Benzol löslich sind. Aus denselben kann, wie beim Acetylrhamnetin angegeben ist, das Dibromacetylrhamnetin in weifsen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 211 bis 212° erhalten werden. *Rhamnodulcit*, der bei der Spaltung des Xanthorhamnins neben Rhamnetin entstehende Zucker, wird aus dem Filtrat von letzterem gewonnen, indem zuerst mit reinem Baryumcarbonat abgestumpft, filtrirt und dann zum Syrup gedampft wird. Ueber Nacht schiefsen schon glänzende Krystalle an, die Mutterlauge wird in heifsem absolutem Alkohol gelöst, mit einem Ueberschufs derselben schleimige Flocken gefällt, die fade schmecken und der Krystallisation sehr hinderlich sind. Die alkoholische Lösung giebt dann wieder Krystalle, ein Theil bleibt aber stets flüssig. Der Zucker schmilzt bei 92 bis 93°, ist nach $C_6H_{14}O_6$ zusammengesetzt, verliert bei 108° 1 Mol. Wasser, indem er eine spröde Masse bildet, die unter Wasseraufnahme den Zucker regenerirt. Er schmeckt angenehm süfs, vergährt nicht mit Hefe, löst sich in concentrirter Schwefelsäure und in kochendem Barytwasser mit gelber Farbe. Er löst sich in etwa 56 Thl. Wasser auf, dreht schwach rechts, u. z. ist $\alpha_D = + 8{,}07°$. 10 ccm Fehling'scher Lösung reduciren 0,052 g Rhamnodulcit, also etwas mehr als Glucose. Seine Krystallformen sind nach Hirschwald mit denen des Rohrzuckers nicht identisch, er ist vielleicht nichts anderes als Rhamneginzucker (1) von Schützenberger, nur im krystallisirten Zustande und vielleicht identisch mit dem Isodulcit von Hlasiwetz und Pfaundler (2). — Der Vermuthung von Hlasiwetz (3), dafs Xanthorhamnin identisch sei mit Quercitrin und Rhamnetin mit Quercitin stehen die so verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse der Körper entgegen.

(1) JB. f. 1868, 774. — (2) JB. f. 1868, 585. — (3) Ebendaselbst.

M. Copolla (1) liefs den *galvanischen Strom* auf wässerige Lösungen von *Salicin* und *Amygdalin* einwirken und kam zu dem Resultate, dafs die Spaltungsproducte nahezu dieselben sind wie jene, die durch Einwirkung organisirter Fermente oder verdünnter Säuren erhalten werden, mit dem Unterschiede, dafs durch den Einflufs des elektrolytischen Sauerstoffs tiefer gehende Processe vor sich gehen; so im ersten Falle die Bildung von Salicylsäure aus dem Saligenin, die Bildung von humösen Producten und Gasen aus der Glucose, im zweiten Falle die Bildung von Ammoniak und Kohlensäure aus der Blausäure.

G. Ledderhose (2) veröffentlicht Seine früher (3) kurz mitgetheilten Untersuchungen über das *Chitin* ausführlicher. Die Spaltung des letzteren in *Glycosamin* (4) nimmt Er derart vor, dafs die Lösung des Chitins in concentrirter Salzsäure eine Stunde hindurch gekocht, die Lösung dann am Wasserbad eingedampft und das auskrystallisirte *Glycosamin* durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser von den mit gebildeten humusartigen Massen befreit wird. Versuche haben gezeigt, dafs etwa 70 bis 75 Proc. Glycosamin derart gebildet werden. Ammoniak, Ameisensäure oder Oxalsäure konnten nicht nachgewiesen werden, was dafür spricht, dafs der gesammte Stickstoff des Chitins in das Glycosamin übergeht, das das einzig feste Spaltungsproduct desselben ist. Mit Sicherheit konnte aber Essigsäure und Spuren einer nicht bestimmbaren kohlenstoffhaltigeren Säure nachgewiesen werden. Chitin löst sich in concentrirter Schwefelsäure farblos auf, färbt sich aber schon in der Kälte intensiv dunkel und riecht nach Essigsäure. Alkohol konnte nicht nachgewiesen werden, wohl aber Ammoniak. Ledderhose glaubt, dafs auch Schwefelsäure das Chitin in Glycosamin und Essigsäure spaltet, dafs aber das Glycosamin zum Theil Ammoniak weiter abspaltet, so dafs Traubenzucker entsteht. Salpetersäure wirkt auf das Chitin sehr energisch ein, auch hier wird reichlich

(1) Gazz. chim. ital. 8, 60. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 213. — (3) JB. f. 1876, 684. — (4) Ebendaselbst.

Essigsäure gebildet. Chitin mit Aetzkali geschmolzen liefert unter Wasserstoff- und Ammoniakentwicklung bei weiterer entsprechender Behandlung ein saures Destillat, das Essigsäure und Butteressigsäure enthält. Die Formel des Chitins dürfte wahrscheinlich $C_{15}H_{26}N_2O_{10}$ sein, zu der das Mittel der eigenen Analysen sowie jenes der älteren (1) gut stimmt. Der Zerfall des Chitins in Glycosamin und Essigsäure respect. auch noch Buttersäure ist dann nach folgender Gleichung möglich:

$$\underset{\text{Chitin}}{C_{15}H_{26}N_2O_{10}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Glycosamin.}}{2\,C_6H_{13}NO_5} + 3\,C_2H_4O_2$$

Das Glycosaminchlorhydrat liefert mit den betreffenden Silbersalzen umgesetzt das *Nitrat* und *Sulfat*, Körper, die in feinen Nadeln krystallisiren. Das Sulfat mit Baryumhydroxyd in der Kälte zersetzt giebt die freie Base, die aus Alkohol vollständig in grofsen Nadeln anschiefst. Eine in grofsen Nadeln krystallisirende Bleiverbindung ist vielleicht ein Doppelsalz von Chlorblei und Glycosamin. Alle diese Verbindungen vergähren nicht direct mit Hefe, besitzen ein starkes Reductionsvermögen; ein gährungsfähiger Zucker konnte bisher aus ihnen nicht erhalten werden.

Fr. Sestini (2) beschreibt ausführlich die Methode, mit welcher Er aus der lufttrockenen Nufsholzwurzel 3,3, aus bei 110° getrockneter 6,3 Proc. *Glycyrrhizin* erhielt. Nach Seinem Versuch ist letzteres in der Wurzel nicht als Ammonium-, sondern als Calciumverbindung enthalten. Er erhielt eine *Calciumverbindung* $5\,C_{24}H_{36}O_9, 3\,CaO$ und eine *Baryumverbindung* $5\,C_{24}H_{36}O_9, 3\,BaO$ als bei 110° durchscheinende amorphe, in Wasser lösliche Massen.

E. Schulze und J. Barbieri (3) haben bei Untersuchung von Lupinenkeimlingen, die zuerst im Dunkeln, dann im Licht gezogen wurden, ein neues Glucosid aufgefunden, das in allen Lupinenvegetationen, besonders reich in 5 bis 6 Wochen alten Pflänzchen der Monate Mai und Juni, im Freien gewachsen, ent-

(1) JB. f. 1859, 601. — (2) Gazz. chim. ital. 8, 454; Ber. 1878, 1690 (Corresp.). — (3) Ber. 1878, 2200.

halten ist. Zur Darstellung dieses *Lupinin* genannten Körpers werden die getrockneten Pflanzen warm mit 50procentigem Weingeist extrahirt, die Auszüge mit Bleiessig gefällt, der voluminöse Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, mit viel Wasser erwärmt und filtrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich das Lupinin als gelblichweifse fein krystallinische Masse ab, die wenig in kaltem, auch in heifsem Wasser und Alkohol schwer löslich ist, leicht und mit tiefgelber Farbe von Ammoniak sowie Kali- und Natronlauge aufgenommen wird. Die ammoniakalische Lösung färbt sich allmählich dunkler, rasch jedoch mit Essigsäure neutralisirt fällt unverändertes *Lupinin* heraus, eine Reaction, die als beste Reinigungsmethode dient. Die Analyse entsprechen der Formel $C_{29}H_{32}O_{16} + 7\,H_2O$, passen aber auch auf die Formel $C_{29}H_{33}O_{16}$ (1). Mit verdünnten Mineralsäuren, ja schon mit Wasser gekocht zerfällt das Lupinin in Zucker (der gährungsfähig rechtsdrehend ist, Cyanquecksilber- und Silberlösung reducirt, demnach *Dextrose* ist) und in ein auch in heifsem Wasser unlösliches gelbes Spaltungsproduct, das *Lupigenin*. Letzteres ist in Weingeist schwierig löslich, wird von concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte mit gelber Farbe gelöst, die auf Zusatz von Salpetersäure intensiv gelbroth, von festem Kaliumdichromat braunroth wird. Ammoniak löst es tiefgelb, Säuren fällen es dann unverändert wieder. Aus der über Sehwefelsäure gestellten ammoniakalischen Lösung werden citrongelbe feine Nadeln einer Ammoniakverbindung erhalten. Dem Lupigenin kommt bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{17}H_{12}O_6$ zu, der Ammoniakverbindung im lufttrockenen Zustand die Formel $C_{17}H_{11}O_6NH_4 + H_2O$. Die bei der Spaltung des Lupinins mit verdünnten Säuren erhaltenen Werthe stimmen recht gut mit der Gleichung $C_{29}H_{32}O_{16} + 2\,H_2O$ (Lupinin) $= C_{17}H_{12}O_6$ (Lupigenin) $+ 2\,C_6H_{12}O_6$ überein.

(1) Wohl ein Druck- oder Schreibfehler, da die nächstliegendsten Formeln $C_{29}H_{30}O_{16}$ und $C_{29}H_{34}O_{16}$ sind.

Eiweifskörper.

J. Barbieri (1) hat in Hinsicht auf den zwischen Weyl und Ritthausen (2) obwaltenden Streit über die pflanzlichen Eiweifskörper nach den zwei verschiedenen Methoden der Beiden aus den *Kürbissamen* die darin enthaltene *Eiweifssubstanz* dargestellt und untersucht; nach Ritthausen's Bezeichnung wäre dieselbe als ein *Pflanzencaseïn* anzusehen, nach Weyl bestünde diese Eiweifssubstanz der Hauptmenge nach aus *Vitellin* mit wenig *Myosin*. Die nach beiden Methoden erhaltenen Präparate ergaben bei der Elementaranalyse gleiche Resultate und zeigten auch ein ziemlich übereinstimmendes Verhalten. Barbieri ist deshalb der Ansicht, dafs die Einwände Weyl's gegen das Verfahren Ritthausen's nicht begründet seien. Zur Trennung der verschiedenen pflanzlichen Globuline wird die Methode von Weyl allerdings den Vorzug verdienen.

S. H. Vines (3) hat gefunden, dafs die *Aleuronkörner* der Samen von *Lupinus varius Hemialbumose* und zwei Globuline, nämlich *Vitellin* und *Myosin* enthalten. Auch in Wicken-, Hanf- und Leinsamen hat Er Hemialbumose gefunden.

A. Heynsius (4) hat Seine (5) Untersuchungen über *Hühnereiweifs* und *Serumeiweifs* und deren Verbindungen mit Säuren, Alkalien und Erdphosphaten fortgesetzt.

Setschenoff (6) macht eine vorläufige Mittheilung über *Gerinnung des Hühnereiweifses im Vacuum*. Er beobachtete, dafs beim Erwärmen des Hühnereiweifses im Vacuum bei 30° bis 35° ein Theil desselben in gallertartige und alsdann in feste, faserartige Flocken, ähnlich den Fasern des Blutfibrins übergeht. Diese Thatsache rief in Ihm die Vermuthung hervor, die gallertartige Consistenz der inneren, den Dotter umhüllenden Eiweifsschichten sei eigentlich das Resultat der gallertartigen Coagulation. Aufserdem dürfte, analog der Blutgerinnung, angenommen

(1) J. pr. Chem. [2] **18**, 102. — (2) JB. f. 1877, 910. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **28**, 218. — (4) Arch. néerland. **13**, 257. — (5) JB. f. 1875, 812. — (6) Ber. 1878, 991.

werden, dafs im Eigelb Substanzen enthalten sein müssen, welche die Coagulation begünstigen. Der Versuch hat diese Vermuthung gerechtfertigt. Das Hinzusetzen geringer Mengen des mit Wasser verdünnten Eidotters zum Eiweifs beschleunigt in beträchtlichem Mafse die Gerinnung und vergröfsert die Ausbeute des coagulirten Albumins.

Danilewsky (1) theilt mit, dafs es Ihm gelungen sei, das durch Einwirkung von Aetzkali auf Albumin bei niederer Temperatur entstehende *Protalbin* wieder in Albumin zurückzuverwandeln, indem Er das Protalbin mit 90 bis 92 Proc. Alkohol in zugeschmolzenen Röhren 8 bis 10 mal (jedesmal während 2 Stunden) erhitzte und dann abkühlte.

A. Schmidt (2) hat weitere Mittheilungen über *Fibrinbildung* und die Wirkung des *Fibrinfermentes* gemacht.

F. Hofmeister (3) empfiehlt zur vollständigen *Abscheidung von Eiweifs aus thierischen Flüssigkeiten* zuerst durch Ansäuern und Kochen die Hauptmasse des Eiweifses unlöslich zu machen und das Filtrat von dem coagulirten Eiweifs nach Zusatz von frisch gefälltem Bleihydrat, kohlensaurem Blei oder kohlensaurem Zink einige Minuten zu kochen, zu filtriren, durch Schwefelwasserstoff das gelöste Blei und durch Aufkochen den Schwefelwasserstoff zu entfernen. Das Filtrat erweist sich dann selbst bei der Prüfung mit den empfindlichsten Reagentien als eiweifsfrei. Enthält die ursprüngliche Flüssigkeit Sulfate und Phosphate in gröfserer Menge, so empfiehlt es sich, vor dem Kochen mit Bleihydrat einige Tropfen Bleizuckerlösung zuzusetzen. Die Methode wurde mit gutem Erfolge angewendet zur Entfernung des Eiweifses aus Ascitesflüssigkeit, Blut, Milch, Hühnereiweifs und Eiter. Als die empfindlichsten Reagentien auf Eiweifs bezeichnet Hofmeister Phosphorwolframsäure, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismuthjodid.

(1) Ber. 1879, 1258; Bull. soc. chim. [2] **30**, 23. — (2) Ann. chim. phys. [5] **14**, 134. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. **2**, 288; Chem. Centr. 1878, 685.

M. Nencki (1) hat die *Zersetzung von Eiweifs durch schmelzendes Kali* studirt. Durch verdünnte Kalilauge geht das Eiweifs in erster Instanz in lösliche, peptonartige Substanzen über. Schmelzendes Kalihydrat bildet aus Eiweifs neben Peptonen Leucin und Tyrosin und durch weitere Einwirkung unter Wasserstoffentwicklung flüchtige Fettsäuren, vorwiegend Valeriansäure, gleichzeitig treten Indol und Skatol auf. Wird das Schmelzen lange fortgesetzt, so verringert sich die Menge der peptonartigen Materien, auch Leucin und Valeriansäure werden allmälig in Buttersäure übergeführt; das Tyrosin wird völlig zersetzt, statt dessen tritt Phenol auf; das Phenol entsteht gewifs, sowohl bei der Kalischmelze, als bei der Fäulnifs aus dem Tyrosin. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Skatol zeigte den Schmelzpunkt 93,5°. Das von Engler und Janecke (2) durch schmelzendes Kali aus Eiweifs erhaltene *Pseudoindol* erklärt Nencki nach Seinen Untersuchungen für ein Gemenge von Indol und Skatol.

S. Kohn (3) hat nach dem von W. Knop (4) zur Zerlegung der Eiweifskörper angegebenen Verfahren *Bluteiweifs*, *Caseïn* und *Horn* behandelt. Er erhielt aus allen drei Substanzen eine stickstofffreie Säure, deren Kalksalz nach der Formel $C_5H_{14}Br_2Ca_2O_8$ zusammengesetzt ist; dieselbe hatte auch Knop erhalten, ferner aus dem Bluteiweifs Bromdioxyleucinammonbromtyrosinsäure, aus dem Caseïn Bromoxyleucinammonbromtyrosinsäure, aus dem Horn Ammonbromoxytyrosinsäure. Das Zinksalz der aus dem Caseïn erhaltenen Säure lieferte beim Kochen mit überschüssigem Barythydrat unter Abspaltung von Ammoniak Bromoxyleucinbaryt. Das Zinksalz der aus dem Horn erhaltenen Säure zeigte beim Kochen mit Barythydrat eine solche Spaltung nicht.

F. Hofmeister (5) hatte beobachtet, dafs Leim durch anhaltendes Erwärmen auf 130° vollständig in eine Substanz über-

(1) J. pr. Chem. [2] 17, 97. — (2) JB. f. 1876, 736. — (3) Chem. Centr. 1878, 297. — (4) JB. f. 1875, 810. — (5) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 206.

geht, die alle chemischen Eigenschaften des Collagens zeigt. Es ist Ihm nun auch die *Rückbildung von Eiweifs aus Pepton* gelungen. Wird trockenes, bis auf eine kleine Menge Chloride von fremden Beimengungen freies Pepton einige Stunden auf 140⁰ oder kürzer auf 160⁰ bis 170⁰ erhitzt, so wird es unter Bräunung und Entwicklung alkalischer Dämpfe zum Theile in eiweifsähnliche Substanzen umgewandelt. Kaltes Wasser löst den gröfsten Theil des Productes auf, während ein flockiger Rückstand bleibt, der die Reactionen des frisch gefällten Proteïns zeigt. Die Lösung desselben in sehr verdünntem kohlensaurem Natron giebt die allgemeinen Reactionen der Eiweifskörper (Millon, Xanthoproteïnprobe, Biuretfärbung), ist fällbar durch Salpetersäure, Ferrocyankalium und Essigsäure, sowie durch Metallsalze, welche die Peptone nicht fällen.

A. Henninger (1) hat aus Fibrin, dialysirtem Albumin und Caseïn, welche durch ein besonderes Verfahren möglichst aschenfrei (bis auf 0,29 und 0,43 Proc.) dargestellt waren, durch Pepsinverdauung in schwefelsäurehaltigem Wasser *Peptone* dargestellt, die Schwefelsäure durch Baryt entfernt, dann die Flüssigkeit bei 60⁰ bis 70⁰ zum Syrup verdampft und diesen so lange mit Alkohol versetzt, bis bleibende Trübung und Trennung in zwei Schichten beim ruhigen Stehen erfolgte. Die obere Schichte wird abgehoben, mit Alkohol gefällt, der Niederschlag wird im Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt, mit kaltem, dann mit heifsem Alkohol, endlich mit Aether behandelt, um die letzten Reste von Eiweifs zu coaguliren, dann wieder in Wasser gelöst, vom ungelöst gebliebenen abfiltrirt und mit Alkohol gefällt, wodurch man einen weifsen, amorphen, in Wasser und Eisessig leicht löslichen Niederschlag erhält, in dem sich aber noch immer Spuren von Eiweifs befinden, die man nur durch die sehr langwierige Dialyse der Peptonlösung entfernen kann. Die aus den verschiedenen Eiweifskörpern dargestellten Peptone verhielten sich gegen chemische Reagentien gleich, aber sie zeigten sich

(1) Compt. rend. 86, 1413, 1464.

in Bezug auf ihr specifisches Rotationsvermögen von einander verschieden. Die Analyse ergab :

	Fibrinpepton	Albuminpepton	Caseïnpepton	
C	51,48	52,28	52,18	Proc.
H	7,05	7,08	6,98	"
N	16,66	16,38	16,14	"
Asche	0,31	0,54	1,15	"

Dafs die Peptone als Hydratationsproducte der Eiweifskörper zu betrachten sind, beweist Henninger dadurch, dafs Er beim Behandeln von Pepton mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von Essigsäure einen Körper erhält, der die Reactionen der Eiweifskörper zeigt und der nur wenig vom Syntonin verschieden ist.

F. Hofmeister (1) hat Untersuchungen über den *Leim* und das *Collagen* ausgeführt. Er kocht gereinigte Gelatine mit viel Wasser 30 Stunden lang, um *Leimpepton* zu erzeugen, entfernt durch Bleioxyd und Bleizucker die etwa vorhandenen Spuren von Eiweifs, durch Schwefelwasserstoff das in Lösung gegangene Blei. Die resultirende sauer reagirende Flüssigkeit enthält zwei verschiedene Substanzen, eine durch Platinchlorid fällbare, in 70 bis 80 Proc. Alkohol unlösliche, das *Semiglutin* und eine durch Platinchlorid nicht fällbare, in Alkohol leichter lösliche, das *Hemicollin*. Das Semiglutin wird durch Fällen mit Platinchlorid abgeschieden, das Hemicollin aus dem Filtrate durch Phosphorwolframsäure. Das Semiglutin ist farblos, amorph, geschmacklos, im Wasser löslich, neutrales und basisches Bleiacetat, sowie Zinnchlorür und salpetersaures Silber fällen seine Lösungen nicht, gefällt werden sie durch salpetersaures Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid. — Schwefelsaures Kupfer färbt die Semiglutinlösung grün, Eisenchlorid rothbraun, salpetersaures Quecksilberoxydul wird reducirt, Kupfersulfat und Kalilauge geben die Biuretreaction; Brom, Pikrinsäure, Jodquecksilberkalium, Gerbsäure und Phosphor-

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 299.

wolframsäure fällen Semiglutinlösung. Das Semiglutin giebt mit Salpetersäure die Xanthoproteïnreaction und wird durch das Millon'sche Reagens schwach roth gefärbt, die Eiweifsreaction nach Adamkiewicz und die Pettenkofer'sche Gallensäurereaction giebt es nicht.

Hofmeister erhielt durch Fällen der Semiglutinlösungen mit Platinchlorid Niederschläge von verschiedener Zusammensetzung; der eine, den Er das normale Platinsalz nennt, hat bei 130° getrocknet die Zusammensetzung $C_{55}H_{81}N_{17}O_{22}Pt$; Sein saures Salz, bei 130° bis 135° getrocknet, entspricht der Formel $(C_{55}H_{81}N_{17}O_{22})_5H_4Pt_4$; dasselbe bei 125° getrocknet entspricht $(C_{55}H_{81}N_{17}O_{22})_5H_4Pt_4 + 6\,H_2O$. Einmal wurde ein Niederschlag mit Platinchlorid erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel $(C_{55}H_{81}N_{17}O_{22})_2H_4Pt$ entsprach. Eine Kupferverbindung des Semiglutins entsprach der Formel $C_{55}H_{83}N_{17}O_{22}Cu$. Demnach entspricht dem Semiglutin die kleinste Formel $C_{55}H_{85}N_{17}O_{22}$. Das Hemicollin verhält sich gegen Reagentien zumeist ähnlich dem Semiglutin und zeigt nur folgende Unterschiede. Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt Anfangs nur Trübung, erst später flockigen Niederschlag, Platinchlorid giebt keine Fällung, basisches Bleiacetat und Silbernitrat geben weifse Niederschläge, Zinnchlorür wird reducirt, Kupfersulfat färbt blau. Die Kupferverbindung des Hemicollins zeigt die Zusammensetzung $C_{47}H_{68}N_{14}O_{19}Cu$. Durch Kochen mit Salzsäure und Zinnchlorür wurden sowohl aus Semiglutin als aus Hemicollin Glycin und Leucin erhalten, Asparaginsäure wurde nicht nachgewiesen. Durch anhaltendes Erhitzen von Gelatine auf 130° erhält man eine Substanz, welche alle Eigenschaften des *Collagens* zeigt. Beim Uebergang des Collagens in Leimpepton wird Wasser aufgenommen und mindestens die Hälfte des zerkochten Leims als Semiglutin abgespalten, gemäfs der Gleichung :

$$\underset{\text{Collagen}}{C_{102}H_{149}N_{31}O_{38}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Semiglutin}}{C_{55}H_{85}N_{17}O_{22}} + \underset{\text{Hemicollin.}}{C_{47}H_{70}N_{14}O_{19}}$$

Dem Glutin dürfte die Formel $C_{102}H_{151}N_{31}O_{39}$ zukommen.

Schützenberger (1) hat nach Seinem (2) Zerlegungsverfahren mit Aetzbaryt *Schafwolle*, *Ziegenhaare* und *Menschenhaare* behandelt. Gereinigte Merinowolle gab : Stickstoff in Form von Ammoniak 5,2 bis 5,3 Proc., Kohlensäure 4,24 bis 4,3 Proc., Oxalsäure 5,68 bis 5,77 Proc., Essigsäure 3,18 bis 3,2 Proc., endlich Pyrrol und andere flüchtige Producte 1 bis 1,5 Proc. Das Amidgemenge ergab bei der Analyse : 47,85 Proc. C, 7,69 Proc. H, 12,63 Proc. N. Australische Wolle ergab dieselben Resultate in Bezug auf Ammoniak, Kohlensäure und Essigsäure, dagegen zeigte das Amidgemenge eine etwas andere Zusammensetzung, nämlich 48,03 Proc. C, 8,24 Proc. H und 12,9 Proc. N. Diese Zusammensetzung nähert sich sehr jener des aus Albumin erhaltenen Amidgemenges. Dieses Amidogemenge enthielt Leucin und Leuceïn der Capronsäure 12 bis 15 Proc., 3,2 Proc. Tyrosin, ferner die Leucine der Buttersäure, der Valeriansäure und der Propionsäure, die Leuceïne der Butter- und Valeriansäure und Glycoproteïn. Aufserdem wurde eine kleine Menge einer syrupösen Säure gefunden, deren Barytsalz sich mit dem aus der anfänglichen Flüssigkeit durch Kohlensäure gefällten kohlensauren Baryt abscheidet; diese Säure ist nach der Formel $C_{10}H_{16}N_2O_6$ zusammengesetzt. Schützenberger berechnet für die Zersetzung der Wolle die folgende Zersetzungsgleichung:

$$C_{230,5}H_{381}N_{70}O_{77}S_6 + 57\,H_2O = 3,5\,(C_2H_2O_4) + 5,5\,(CO_2) + 21\,NH_3$$
$$+ 8\,(C_2H_4O_2) + C_4H_5N + C_{208}H_{400}N_{48}O_{109}.$$

Wird von dem Amidgemenge ein Molekul Tyrosin abgezogen, so bleibt für dasselbe $C_{199}H_{398}N_{48}O_{103}$; für die Formel $C_nH_{2n}N_2O_4$ entspricht dieser Summe der Werth für n = 8,46; für das Albumin ist er 8,8. Der nicht als Ammoniak austretende Stickstoff vertheilt sich gleichmäfsig unter die Verbindungen $C_nH_{2n+1}NO_2$ einerseits und unter die Verbindungen $C_nH_{2n-1}NO_2$ und $C_nH_{n-1}N\binom{O_3}{O_4}$ anderseits. Menschenhaare gaben ein ähnliches Resultat, wie die Wolle, nur sind die Mengen von Oxal-

(1) Compt. rend. [illegible], 767. — (2) JB. f. 1875, 808.

säure, Kohlensäure, Essigsäure und Ammoniak größer. Das Resultat der Ziegenhaare nähert sich dem des Fibroïns der Seide.

Hammarsten (1) hat ein von Apotheker Piltz mittelst Glycerin bereitetes Pepsinpräparat, das der Letztere *Pepsinelixir* nennt, auf seine verdauende Wirkung geprüft und gefunden, daſs dasselbe viel kräftiger wirkt, als die sogen. Liebreich's Pepsinessenz und Marquart's Pepsinum activum, während es in seiner verdauenden Wirkung das Pepsin von Merck und das Pepsinum germanicum plane solubile von Witte in Rostock nicht ganz erreicht. Hammarsten ist zu der Ueberzeugung gekommen, daſs die Wirksamkeit des Pepsinglycerins constant diejenige anderer Pepsinpräparate übertraf. Ein wesentlicher Vortheil, den das Pepsinglycerin besitzt, liegt in seiner Haltbarkeit. Hammarsten hat beobachtet, daſs ein in einem offenen Gefäſse aufbewahrtes Pepsinglycerin nach mehreren Jahren seine Wirksamkeit nicht verloren hatte.

Pflanzenchemie.

Sydney H. Vines (2) hat einen Vortrag über die *Beziehungen der Chemie zur Pflanzenphysiologie* veröffentlicht.

F. Darwin (3) bespricht in einem Vortrage die *Analogieen des Thier- und Pflanzenlebens.*

J. Boussingault (4) hat die Ergebnisse ausführlicher Studien über die *physikalischen Functionen der Blätter : Transspiration, Absorption von Wasserdampf, Wasser und Salzen* veröffentlicht.

P. Bert (5) spricht auf Grund von Experimenten über die *Wirkung der verschiedenen Lichtstrahlen* die Ansicht aus, daſs

(1) Arch. Pharm. [3] 12, 422. — (2) Chem. Soc. J. 1878, 1, 375; Chem. News 37, 190. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 8, 779, 820, 837; Nature, 14. März 1878. — (4) Ann. chim. phys. [5] 13, 289. — (5) Compt. rend. 87, 695.

jedem Theile des Sonnenspectrums eine Rolle bei der normalen Entwicklung der Pflanzen zufällt.

Fittbogen (1) hat Versuche angestellt, um die *Beziehungen zwischen Wasserverdunstung und Assimilationsthätigkeit der Pflanzen* zu ermitteln.

Tschaplowitz (2) hat ermittelt, dafs von Seite der Pflanzen nur bei einer bestimmten und nicht zu hoch getriebenen Verdunstung die Substanzzunahme der letzteren parallel geht und dafs diejenigen Pflanzenindividuen die gröfste Substanzzunahme zeigten, welche am wenigsten verdunsteten.

E. J. Maumené (3) hat für 32 verschiedene *Hölzer* das *Wasserabsorptionsvermögen* bestimmt.

L. Grandeau (4) hat den *Einflufs der atmosphärischen Electricität auf die Fructification der Pflanzen* studirt.

Maquenne (5) hat die *Wärmediffusion* durch die Blätter studirt.

Cugini (6) reiht die im Boden enthaltenen, für die *Ernährung der Pflanzen* wichtigen Elemente statt, wie bisher in drei, in folgende fünf Gruppen : 1) Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff; 2) Schwefel; 3) Kalium, Phosphor; 4) Eisen, Magnesium; 5) Silicium. Die aus diesen Elementen gebildeten, in Wasser oder sehr verdünnter Säure löslichen Verbindungen, wie sie zur Ernährung sich eignen, theilt Er folgendermafsen ein :

Nothwendige :	Zufällige :
Organ. Kohlenstoffverbindungen ;	Chlorid, Jodid, Bromid von Kalium oder Natrium ;
Wasser ;	Calciumphosphat, -nitrat oder -sulfat, Salze von Zink, Mangan und Aluminium.
Ein Ammoniaksalz ;	
Sulfate von Kalium und Eisen ;	
Magnesiumphosphat ;	
Ein Alkalisilicat.	

Von dem Kalium nimmt Er an, dafs es für die Bildung der Kohlehydrate wichtig sei; das Eisen ist wichtig für die Chloro-

(1) Landw. Vers.-Stat. 22, 59. — (2) Landw. Vers.-St. 22, 74. — (3) Compt. rend. 87, 943. — (4) Compt. rend. 87, 939. — (5) Compt. rend. 87, 943. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 7, 616.

phyllbildung, das Calcium hält Er nicht für absolut nothwendig, die Rolle des Magnesiums kennt Er nicht.

A. Stutzer (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Beziehungen zwischen der chemischen Constitution gewisser organischer Verbindungen und ihrer physiologischen Bedeutung für die Pflanze* nunmehr ausführlich veröffentlicht.

F. Hoppe-Seyler (3) hat eine einfache Versuchsanordnung beschrieben, um die *Entwicklung von Sauerstoff aus lebenden grünen Pflanzen im Sonnenlichte* zu demonstriren. In ein 2 cm weites, 20 cm langes Reagensrohr bringt man ein 1 bis 1,5 cm langes Stück der *Wasserpest (Elodea canadensis)*, übergiefst diefs mit Wassser, dem etwas faules Blut zugesetzt ist, zieht das Rohr oben zu einem engen Röhrchen aus, füllt nach dem Erkalten Wasser und Blut bis in den engen Theil und schmilzt zu. Nach einigem Liegen bei Zimmertemperatur sieht man mit dem Spectralapparat nur die eine Linie des Hämoglobins, der im Rohr beim Einschmelzen noch vorhandene Sauerstoff ist nämlich bald verzehrt. Bringt man das Rohr ans Sonnenlicht, so kann man bald beide Streifen des Oxyhämoglobins sehen; ins Dunkle gebracht, sieht man bald wieder nur einen Streifen; daraus folgt, da dieser Wechsel sich oft herstellen läfst, dafs die Pflanze kein CO bildet. Die eingeschmolzene Pflanze lebt auf Kosten der bei der Blutfäulnifs entstehenden Stoffe monatelang weiter und wächst bedeutend.

A. Mayer (4) hat experimentelle Studien über die *Sauerstoffausscheidung* einiger *Crassulaceen* angestellt, welche im Sonnenlicht bei Ausschlufs von Kohlensäure erfolgt. Er ist der Ansicht, dafs der Sauerstoff durch Zersetzung einer *Isoäpfelsäure* erfolgt, die in den genannten Pflanzen reichlich enthalten ist.

J. Böhm (5) hat die Resultate einer Arbeit über die *Zusammensetzung der in den Zellen und Gefäfsen des Holzes ent-*

(1) Landw. Vers.-Stat. **21**, 93. — (2) JB. f. 1876, 868. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. **2**, 425. — (4) Landw. Vers.-Stat. **21**, 277. — (5) Landw. Vers.-Stat. **21**, 373.

haltenen Luft veröffentlicht. Er fafst dieselben in folgenden 9 Sätzen zusammen : 1) Das Gas, welches aus lebenden Zweigen, die vor dem Versuch nur atmosphärische Luft enthielten, durch Kochen in luftfreiem Wasser abgeschieden wird, ist sauerstoffarm, enthält aber stets über 30 Proc. CO_2. Werden hingegen frische Zweige in heifsem Wasserdampf getödtet und dann bei Quecksilberabschlufs in reinem Sauerstoff während 6 bis 7 Stunden über 90° C. erwärmt, so wird nur wenig CO_2 gebildet. Die sich scheinbar widersprechenden Thatsachen lassen sich (nicht durch die Abscheidung von CO_2 aus chemischen Verbindungen bei der Kochhitze, sondern) nur durch die Annahme erklären, dafs in Folge der schlechten Wärmeleitung des Holzes die inneren Zellen der Versuchsobjecte nur langsam getödtet werden und dafs nach dem Verbrauche des in der Binnenluft vorhanden gewesenen Sauerstoffs in Folge innerer Athmung CO_2 abgespalten wird. 2) Von allen zur Abscheidung der in Holzzellen und Gefäfsen enthaltenen Luft angewendeten Methoden ist die Aussaugung die geeignetste; die in kaltes Wasser getauchten Zweige waren an einem Ende sorgfältig verschlossen, am anderen mit einem Vacuum in Verbindung; die Einrichtung des Apparates gestattete ein portionenweises Aussaugen. 3) Wegen der geringen Tension der Zell- und Gefäfsluft lebender Pflanzen wird von abgeschnittenen Zweigen gröfstentheils die während des Abschneidens eingesaugte Luft abgeschieden. Nur in einem Falle läfst sich annähernd die schon in der unverletzten Pflanze enthaltene Luft durch Aussaugen gewinnen, nämlich aus gefrorenen Syringazweigen; das saftleitende Holz dieser Pflanze ist im gefrorenen Zustande für stark comprimirte Luft impermeabel, läfst dieselbe aber nach dem Aufthauen ziemlich gut durch. 4) Die Analysen der Holzluft im Winter zeigen, dafs die Procentsumme von Sanerstoff und Kohlensäure in der aus aufthauenden Zweigen zuerst abgeschiedenen Gasportion viel geringer ist, als der Sauerstoffgehalt der gewöhnlichen Luft. Bei längerer Versuchsdauer wird in Folge innerer Athmung CO_2 gebildet. Die merkwürdige Zusammensetzung der Zweigluft steht in einigem Zusammenhange mit der geringen Tension derselben und ist offenbar eine

Folge der relativ leichten Permeabilität feuchter Membranen für CO_2. 5) Bezüglich der Qualität und Quantität der aus gefrorenen Zweigen ausgesaugten Luft ist zu bemerken, dafs trotz der gröfsten Vorsicht in Folge theilweisen Aufthauens der Zweige während des Zusammenstellens der Apparate von den Zweigen in der Regel etwas Luft eingesaugt wird. Auf Grund directer Beobachtungen und im Zusammenhange mit den Erscheinungen der Wasserbewegung in saftleitendem Holze kann man die Ansicht vertreten, dafs auch aus völlig gefrorenen, sehr wasserreichen Zweigen ein Theil der in ihnen enthaltenen Luft während des Aufthauens unter Wasser in den leeren Raum der Pumpe erst dann entweichen kann, nachdem (im Zusammhange mit der Bildung von CO_2) der Druck des Gefäfsinhaltes gröfser geworden ist, als der des Zellinhaltes. Nur unter dieser Bedingung ist es nämlich möglich, dafs, sowie bei den frei in der Luft aufthauenden Zweigen von den saftleitenden Zellen die in den Gefäfsen enthaltenen Wassertropfen aufgesaugt und so die Gefäfse für Luft wegsam werden. 6) In der beim Aussaugen aufgethauter Zweige zuerst entweichenden Luft ist (so lange durch innere Athmung keine CO_2 gebildet wird) die Procentsumme von O und CO_2 stets gröfser, als in den folgenden Portionen und gröfser, als der Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft. Diefs ist eine Folge der relativ leichten Permeabilität feuchter Membranen für Sauerstoff und dadurch bedingt, dafs dieses Gas von Wasser reichlicher absorbirt wird, als Stickstoff. Die aus in heifsem Wasserdampf getödteten Zweigen während der ersten fünf Minuten ausgesaugte Luft enthält oft über 24 Proc. Sauerstoff. Für die Versorgung des saftleitenden Holzes mit Sauerstoff ist es gewifs wichtig, dafs Sauerstoff durch feuchte Zellwände schneller diffundirt, als Stickstoff. 7) Aus Syringazweigen, die im Winter 8 Tage bei Zimmertemperatur im feuchten Raum eines Cylinders eingehängt wurden, entweicht selbst nach einstündigem Aussaugen nur wenig Luft, in der, sowie bei der Luft aus aufthauenden Zweigen die Procentsumme von CO_2 und O stets geringer ist, als der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre. Aus stark bewurzelten Weidenstecklingen kann in Folge

der Gefäfserfüllung mit Thyllen gar keine Luft ausgesaugt werden. 8) Die Gase, welche aus frisch abgeschnittenen und möglichst schnell mit der Pumpe verbundenen Zweigen von Salix während des Hochsommers binnen nur 2 Minuten ausgesaugt wurden, enthielten 9 bis 12 Proc. CO_2. Wenn man auch berücksichtigen mufs, dafs die CO_2, welche in der Zeit nach der Entlaubung bis zum Beginn der Aussaugung gebildet wurde, in Folge der sistirten Transspiration blofs durch Diffusion, also nur langsam abgeleitet wird, so berechtigt obige Thatsache doch zu dem Schlusse, dafs die in lebhaft vegetirenden Pflanzen enthaltene Luft reich an CO_2 ist. 9) In der Luft, welche aus den Wurzeln von Weidenpflanzen, deren unterer Theil in wassererfüllten Apparaten luftdicht eingeschlossen wurde, an Stelle des in Folge der Transspiration aufgenommenen Wassers abgeschieden wurde, ist die Procentsumme von CO_2 und O stets kleiner, als der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre. Die Ursache hiervon kann, da die Assimilation einer so grofsen Menge von Sauerstoff ausgeschlossen ist, wohl nur darin liegen, dafs ein Theil der CO_2, welche bei dem Durchgang der Luft durch die Pflanze gebildet wurde, von dem aufsteigenden Saftstrome mitgeführt wurde. Damit in Uebereinstimmung steht es auch, dafs die durch die Pflanze gesaugte Luft um so reicher an CO_2 ist, je schneller die Transspiration erfolgt.

Merget (1) schreibt über den *Gasaustausch* zwischen atmosphärischer Luft und den in den Pflanzen enthaltenen Gasen.

B. Corenwinder (2) hat beobachtet, dafs junge *Blätter* auch am Tage Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure ausathmen, während alte Blätter am Tage keine Kohlensäure ausscheiden. Bei 100° getrocknete Kirschlorbeerblätter hatten folgende Zusammensetzung :

(1) Compt. rend. **86**, 1492. — (2) Compt. rend. **86**, 608; Ann. chim. phys. [5] **14**, 118; Dingl. pol. J. **229**, 300.

	Junge Blätter	Alte Blätter
Stickstoffhaltige Stoffe	32,47	10,75
Stickstofffreie Substanz	61,89	81,69
Phosphorsäure	1,68	0,35
Kalk	0,86	3,80
Kali, Kieselsäure u. s. w.	3,00	3,41.

In Folge des hohen Gehaltes der jungen Blätter an Protoplasma müssen diese Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure ausathmen; die alten Blätter haben dagegen wenig Protoplasma, aber viel Chlorophyll, welches die bei der Athmung des Protoplasma ausgeschiedene Kohlensäure zurückhält, so daſs hier die Sauerstoffabgabe überwiegt.

J. Böhm (1) hat die Resultate umfassender Studien über *Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern bei Abschluſs des Lichtes* veröffentlicht.

C. Kraus (2) hat beobachtet, daſs sich *Chlorophyll* in Keimpflänzchen ziemlich früher Stadien bildet, wenn man die Pflänzchen in einer Atmosphäre wachsen läſst, welche Dämpfe von Methylalkohol enthält, oder wenn man das Längenwachsthum der Pflänzchen in geigneter Weise erschwert.

F. Nobbe und H. Hänlein (3) haben Versuche über den *Einfluſs von ätherischen Oelen*, besonders *Lavendel-* und *Krauseminzöl*, ferner *Benzol* und *Schwefelkohlenstoff auf die Vegetation* angestellt, da diese Substanzen zur Vertilgung der Phylloxera und des Coloradokäfers empfohlen wurden. Die Versuche haben gelehrt, daſs die genannten Stoffe schädlichen Einfluſs auf die Pflanzen üben. Der Schwefelkohlenstoff wirkt auf unterirdisch lebende Insecten und Larven sehr energisch, seine Einwirkung auf die Pflanzen ist aber auch schädlicher, als die der anderen genannten Flüssigkeiten.

Ed. Heckel (4) hat beobachtet, daſs Salicylsäure, salicyls. Natron, sowie Thymol auf die *Keimung* hemmend wirken oder

(1) Landw. Vers.-Stat. **22**, 123. — (2) Landw. Vers.-Stat. **20**, 415. — (3) Landw. Vers.-Stat. **21**, 437. — (4) Compt. rend. **87**, 613.

die damit behandelten Samen unter Umständen ganz keimungsunfähig machen.

E. Schulze (1) hat weitere Versuche (2) über *die Bildung von Schwefelsäure beim Keimen* angestellt. Er fand dabei, dafs auch Wickenkeimlinge, welche 3 Wochen lang bei Lichtabschlufs vegetirt hatten, mehr Sulfate enthielten, als die ungekeimten Samen und dafs auch in diesem Falle sich ungefähr so viel Schwefelsäure gebildet hatte, wie aus dem Schwefel der zerfallenen Eiweifsstoffe entstehen konnte, dafs ferner auch in Kürbiskeimlingen während der Keimung eine Zunahme der Sulfate erfolgt. Für Lupinenkeimlinge verschiedenen Alters wurde ermittelt, dafs in den ersten Keimungsstadien eine Uebereinstimmung zwischen der dem Schwefel des zerfallenen Eiweifses entsprechenden und der wirklich gebildeten Schwefelsäure nicht stattfindet; je älter aber die Keimlinge waren, desto gröfser wird diese Uebereinstimmung. Diese Erscheinung läfst sich so erklären, dafs die Eiweifskörper unter dem Einflusse von Fermenten zuerst gespalten werden und dafs die Spaltungsproducte dann einer allmählichen Oxydation unterliegen. In den späteren Keimungsstadien scheint der Schwefelsäuregehalt ein Mafs für die Menge des zersetzten Eiweifses abzugeben.

E. Schulze und J. Barbieri (3) haben in *Kürbiskeimlingen* neben der schon früher (4) beobachteten Glutaminsäure nun auch *Asparaginsäure* und *Tyrosin* sowie *Leucin* (5) aus den Mutterlaugen des Tyrosins gefunden. Es geht demnach der Procefs der Eiweifszersetzung beim Keimen analog dem durch Säuren vor sich.

A. Müntz (6) fand in den noch wenig entwickelten *Roggensamen Synanthrose*; diese nimmt während des Fortschreitens der Reife immer mehr ab, während der Gehalt an Amylum zunimmt, das sich zweifellos aus jener bildet. Weder Inulin, noch Dextrin wurden im Roggen gefunden. Die Synanthrose

(1) Ber. 1878, 1234. — (2) JB. f. 1876, 869. — (3) Ber. 1878, 710. — (4) JB. f. 1877, 928. — (5) Ber. 1878, 1238. — (6) Compt. rend. 87, 679.

verschwindet während der Reife nicht vollständig; auch die reifen Samen enthalten noch geringe Mengen davon und es scheint in ihnen die Umwandlung in Stärke sich langsam fortzusetzen. Die Synanthrose ist in dem Roggenkorn nicht gleichförmig vertheilt; die beim Mahlen erhaltene Kleie enthält am meisten davon, das weiſse Mehl am wenigsten. Weizen, Hafer, Gerste und Mais enthalten keine Synanthrose, aber Rohrzucker; man kann daher in einem Mehl leicht die Gegenwart von Roggenmehl erkennen.

C. Saint-Pierre und L. Magnien (1) haben Experimente über das *Reifen der Trauben* angestellt und ziehen aus deren Resultaten folgende Schlüsse: 1) Die Trauben entwickeln während des Reifens sowohl im Licht, als im Dunkeln Kohlensäure. 2) Diese Entwicklung findet sowohl in Luft, als in indifferenten Gasen statt. 3) Die Menge der entwickelten Kohlensäure ist immer gröſser, als die des consumirten Sauerstoffs, wenn der Versuch lange genug dauert. 4) Die Trauben können Wasser aufnehmen und abgeben, je nachdem man sie in einem feuchten oder trockenen Medium aufbewahrt. 5) Mit dem Fortschreiten des Reifens vermindert sich der Säuregehalt, der Zucker nimmt dagegen zu. 6) Der Mechanismus des Reifens ist folgender: Säuren und Glycose bilden sich in der Pflanze, der Saft führt beide in die Trauben, die Säuren werden dort verbrannt, während sich der Zucker ansammelt. Wenn das Reifen schon sehr vorgeschritten ist, wird der Zucker verbrannt.

E. Pollacci (2) hat aufs Neue (3) die Frage geprüft, ob von der Pflanze abgetrennte *Trauben* noch einige Zeit *nachreifen*. Von mehreren Traubensorten wurden die unreifen Beeren mit der Scheere abgelöst und von jeder Sorte drei gleiche Mengen gesammelt; von einer Menge wurde sogleich Zucker und Gesammtsäure bestimmt, die zweite Portion wurde im Schatten, die dritte an der Sonne aufbewahrt und nach 10 bis 12 Tagen die gleichen Daten ermittelt. Es zeigte sich in der That eine

(1) Compt. rend. 86, 491. — (2) Ber. 1878, 154. — (3) JB. f. 1877, 929.

kleine Zuckerzunahme und Säureabnahme u. s. waren die Differenzen für die an der Sonne aufbewahrten Beeren größer, als für die im Schatten aufbewahrten.

A. Roussille (1) hat Untersuchungen ausgeführt über das *Reifen der Oliven* und das während desselben stattfindende Wandern verschiedener Stoffe aus den Blättern in die Früchte.

G. Bellucci (2) hat im Gegensatze zu Clermont (3) in *Pflanzensäften kein Wasserstoffhyperoxyd* gefunden und schreibt die von Clermont beobachtete Blaufärbung von Jodkalium, Stärke und Eisenvitriol theils dem in den Pflanzensäften enthaltenen Tannin, theils der allmählichen Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs zu.

J. Jamieson (4) hat beobachtet, daſs auf frischen Schnittflächen verschiedener Früchte, besonders der Aepfel und Birnen, wenn dieselben noch nicht lange vom Baume entfernt und noch nicht welk oder faul sind, Guajaktinctur eine tief blaue Färbung erzeugt, woraus Er auf die Gegenwart von *Ozon in dem Pflanzengewebe* schlieſst. Alte, lang aufbewahrte, verfaulte oder gekochte Früchte zeigen diese Ozonreaction nicht. Jamieson ist der Ansicht, daſs der eingeathmete Sauerstoff mit einer Substanz in lockere Verbindung trete, wie im Blute mit dem Hämoglobin, aus welcher Verbindung er in activer Form beim Zusammentreffen mit leicht oxydirbaren Substanzen austrete. Das Chlorophyll hält Jamieson nicht für jene Substanz, mit welcher der Sauerstoff die lockere Verbindung eingeht, dagegen hält er es für möglich, daſs die Aleuronkörner von Sachs diese lockere Sauerstoffverbindung liefern.

W. Lange (5) hat einen Beitrag geliefert zur Kenntniſs der in den Pflanzen vorkommenden *Siliciumverbindungen*. Durch Untersuchungen des sauer reagirenden Saftes von *Equisetum hiemale* gelangt Er zu dem Schlusse, daſs dieser Saft das Silicium als eine sehr verdünnte Kieselsäurehydratlösung enthalte,

(1) Compt. rend. 86, 610. — (2) Gazz. chim. ital. 8, 392. — (3) JB. f. 1875, 156. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 9, 308. — (5) Ber. 1878, 822.

wenn man nicht annehmen will, dafs die Lösung von Silicaten in Säuren eine Zersetzung derselben nicht einschliefsen würde. Die aus dem Equisetum dargestellte Rohfaser enthielt nur 0,32 Proc. einer aus Kieselsäure, Kalk, Eisenoxyd und Thonerde bestehenden Asche. Die Rohfaser löste sich fast ohne Rest in Kupferoxydammoniak und lieferte nach dem Ausfällen mit Salzsäure nur 0,081 Proc. Asche, aus der weder Säuren noch Ammoniak etwas aufnahmen. Auch aus Lindenbast durch Lösen in Kupferoxydammoniak und nachheriges Fällen dargestellte Cellulose hinterliefs 0,079 Proc. Asche, die fast zur Hälfte aus Kieselsäure, dann aus Eisen und Kalk bestand. Diese kleinen Mengen von Aschenbestandtheilen müssen in unlöslicher Form in den Membranen vertheilt sein und beim Lösen der letzteren in der schleimigen Flüssigkeit suspendirt bleiben und werden vielleicht in den Membranen spurenweise schwer zersetzliche Silicate gebildet. Diffusionsversuche mit Equisetumsaft ergaben ein viel bedeutenderes Diffusionsvermögen der Kieselsäure, als diefs in den von Graham angestellten Versuchen der Fall war. Ob dieses Vermögen durch die gleichzeitig in der Lösung vorhandenen Verbindungen so stark beeinflufst werden kann, mufs erst noch untersucht werden.

Ch. Contejean (1) legt die Resultate von Untersuchungen über den *Natrongehalt der Pflanzen* in folgenden Sätzen nieder : 1) Mehr als $^3/_4$ der Landpflanzen enthalten Natron, manche in sehr bemerkenswerther Menge. 2) Das von den Wurzeln aufgesaugte Natron gelangt mit dem Säftestrom bis in die Blattnervatur, aber nicht immer in das Parenchym. 3) Fast immer ist die Hauptmenge des Natrons in den unterirdischen Theilen enthalten, die oberirdischen Theile werden immer natronärmer, je weiter sie vom Boden entfernt sind, die Blüthen enthalten häufig gar kein Natron. Dieser Regel folgen auch die Halophyten. 4) Die Wasserpflanzen machen eine Ausnahme; sie enthalten in allen unter Wasser befindlichen Organen gleich viel Natron, aber die

(1) Compt. rend. 86, 1151.

aufserhalb des Wassers befindlichen Organe enthalten viel weniger, oft gar kein Natron; auch die an feuchten, sumpfigen Plätzen wachsenden Pflanzen sind natronreicher, als die auf trockenem Boden wachsenden, besonders in ihren unterirdischen Theilen. 5) Der Natrongehalt ist nach Familie, Art, ja Individuum variabel. Die auf stickstoffreichem Boden wachsenden Pflanzen enthalten am wenigsten Natron, es existirt hier eine förmliche Antipathie zwischen Stickstoff und Natron. 6) Ein nicht salziger Boden, der keinen Kalk enthält, scheint den natronhaltigen Pflanzen günstiger zu sein, als Kalkboden. 7) Alle Thatsachen rechtfertigen die Meinung derer, welche das Natron als für die meisten Pflanzen schädlich oder wenigstens überflüssig ansehen. Die Wurzeln nehmen ohne Auswahl durch Diffusion alles auf und erst später erfolgt eine Auswahl, welche die schädlichen Stoffe verhindert, in jene Organe einzudringen, denen sie verderblich werden könnten. 8) Bei den Wasserpflanzen kann der Eintritt des Natrons durch alle untergetauchten Organe stattfinden; diese Aufnahme richtet sich nach der Beschaffenheit des Pflanzengewebes. 9) Die letztere gilt auch für nicht schwimmende Wasserpflanzen und selbst für Pflanzen, die in trockenem Boden wachsen. 10) Die Pflanze ist eine Art lebendiger Maschine, deren Fähigkeit für Absorption und Auswahl der Stoffe bedingt ist durch die Beschaffenheit des Gewebes der Organe und durch die Natur des Mediums, in welchem sich diese versenkt befinden. 11) Viele Seepflanzen scheinen mehr aus Toleranz als aus Nothwendigkeit das Natron aufzunehmen, denn das Natron gelangt in die höheren Organe der meisten dieser Pflanzen nicht, deren Blüthen nur Kali enthalten. Daraus scheint hervorzugehen, dafs das Natron die Rolle des Kali's nicht übernehmen kann.

O. Loew (1) hat Vegetationsversuche angestellt, um die Frage zu entscheiden, ob das *Rubidium die physiologische Function des Kaliums in der Pflanzenzelle* übernehmen könne. Es

(1) Landw. Vers.-Stat. **21**, 389.

ergab sich aus den Versuchen : I. Dafs das Rubidium weder als Nitrat, noch als Chlorid die Stelle der entsprechenden Kalisalze in den bei Kali als günstig befundenen Nährsalzgemischen vertreten kann. II. Dafs, während bei Anwendung von Chlorrubidium die Pflanze sich normal bis zur Floration entwickelt, dann in Folge von Veränderungen des Chlorophylls, Anhäufung von Zucker und mangelhafter Ueberführung des letzteren in Stärke und Cellulose dem allmählichen Absterben verfällt, das salpetersaure Rubidium durch Stärkeanschoppungen so hinderlich auf die Längenentwicklung wirkt, dafs bei verdicktem und tordirtem Stengel, kurzem Internodium und fleischigen und eingerollten Blättern die Pflanze bereits vor der Florationsperiode dem Tode verfällt. III. Dafs eine erfolgreiche Substituirung nur dann zu erwarten steht, wenn die Verhältnisse der Nährsalze bedeutend abgeändert werden.

Church (1) hat eine chemische Studie über *pflanzlichen Albinismus* veröffentlicht. Es wurden weifse und grüne Blätter untersucht und zwar vom Ahorn, der Stechpalme und dem Epheu, ferner von Elaeagnus pungens, Plectogyne variegata, Cyperus alternifolius und Alocasia macrorhiza. Die Asche der weifsen Blätter ist reicher an Kali und Phosphorsäure, dagegen viel ärmer an Kalk, als die der grünen. Die weifsen Blätter enthalten nur halb so viel in Aether lösliches, als die grünen. Bei den weifsen Blättern sind 60 Proc. des Gesammtstickstoffs, bei den grünen nur 30 Proc. in anderen, als Eiweifsverbindungen vorhanden. Kohlensaurer und oxalsaurer Kalk findet sich reichlich in grünen Blättern, in weifsen Blättern fehlen sie zumeist. Weifse Blätter enthalten mehr Wasser, als die grünen. Die weifsen Blätter verhalten sich im Ganzen wie Parasiten zu den grünen.

A. Herlandt (2) bespricht die *Beziehungen zwischen den wirksamen Bestandtheilen und den botanischen Merkmalen der officinellen Pflanzen.* Er stellt folgende Sätze auf : 1) Die bota-

(1) Chem. News 39, 261. — (2) Arch. Pharm. [3] 13, 40.

nischen Arten und Familien, welche in ihren Merkmalen ähnlich, sind es auch in der Natur und den Eigenschaften ihrer näheren Bestandtheile. 2) Die Arten, welche den Uebergang zwischen den ähnlichen Gruppen bilden, enthalten Bestandtheile, die den sich nähernden Familien angehören. 3) Die botanische und natürliche Classification der Medicamente pflanzlichen Ursprungs ist die einzig wissenschaftliche und rationelle.

Schnetzler (1) empfiehlt Lösungen von *Borax* für pflanzenphysiologische Untersuchungen. Pflanzen, die man in 5 bis 6 Proc. Boraxlösung eintaucht, geben die gelösten Farbstoffe, Gerbsäure u. s. w. durch Diffusion an die Boraxlösung ab, während das körnige ungelöste Chlorophyll in der Pflanze zurückbleibt. Die Boraxlösung hat vor reinem Wasser den Vorzug, daſs in derselben selbst nach mehreren Tagen weder Gährung noch Fäulniſs eintritt.

A. S. Wilson (2) hat den Zuckergehalt des *Nectars* einiger Blumen bestimmt; der Nectar wurde aus den Blumen mit Wasser extrahirt und mit Fehling'scher Lösung vor und nach dem Invertiren der Zucker bestimmt. Er fand :

	Fruchtzucker	Rohrzucker
Für Fuchsia pr. Blume	0,00169 g	0,0059 g
„ Claytonia Alsinoïdes pr. Blume	0,000175 g	0,000238 g
„ die Erbse „	0,00838 g	0,0016 g
„ Vicia craca „	0,000158 g	0,0000 g
„ rothen Klee „	0,000099 g	0,000088 g
„ Löwenzahn „	0,00468 g	0,00178 „

Es müssen demnach 7500000 Kleeblumen ausgesaugt werden, um 1 kg Zucker zu erhalten; für 1 kg Honig, der ungefähr 75 Proc. Zucker enthält, sind daher 5600000 Kleeblumen erforderlich; daraus wird ersichtlich, welche colossale Arbeit die Bienen zur Erzeugung von 1 kg Zucker leisten müssen. Bemerkenswerth ist der groſse Gehalt an Rohrzucker im Nectar

(1) Compt. rend. 87, 881; N. Arch. ph. nat. 68, 281. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 9, 225; Chem. News 38, 93.

der Fuchsia; dieser wird entweder im Organismus der Biene durch Fermente oder spontan invertirt.

A. H. Church (1) hat beobachtet, dafs *Chlorophyll*, welches durch längeres Aufbewahren ganz mifsfarbig geworden, durch Zumischen von Zinkstaub und Erwärmen auf dem Wasserbad eine prächtig grüne Farbe annahm. Chlorophyll mit Zinkstaub destillirt gab in reichlicher Menge ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen.

C. Preusse (2) hat gezeigt, dafs sich *Brenzcatechin* von Protocatechusäure und Gallussäure trennen läfst, wenn man die Flüssigkeit, welche diese Substanzen enthält, mit kohlens. Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt und mit Aether ausschüttelt. Der Aether nimmt dann nur das Brenzcatechin auf. Unter Anwendung dieses Verfahrens wurden die Blätter von Ampelopsis hederacea, mehrere Kinosorten, sowie grüne und braune Blätter von Aesculus Hippocastanum auf Brenzcatechin untersucht, allein in keinem dieser Objecte wurde es gefunden und es mufs demnach das *Vorkommen des Brenzcatechins im Pflanzenreiche als nicht erwiesen* betrachtet werden.

C. Etti (3) beschreibt eine Methode zur Darstellung des *Catechins* und einige Abkömmlinge dieser Verbindung. Das erste Anhydrid des Catechins $C_{38}H_{34}O_{15}$ wird durch andauerndes Erwärmen des Catechins auf 140° erhalten; es verhält sich gegen Carbonate wie eine Säure, es fällt Eiweifs sowie Leim vollständig und ist daher den Gerbstoffen zuzurechnen, mit Alkalien bildet es im Wasser leicht lösliche Verbindungen. Das zweite Anhydrid $C_{38}H_{32}O_{14}$ entsteht durch Erhitzen des ersten Anhydrids auf 162°. Es verhält sich gegen Lösungsmittel, gegen Alkalien, kohlens. Natron, Eiweifs und Leimlösung wie das erste Anhydrid. Wird Catechin mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und der entstehende rothe Niederschlag anhaltend bei 110 bis 120° getrocknet, so entsteht das dritte Anhydrid $C_{38}H_{30}O_{13}$;

(1) Chem. News 38, 168. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 324. — (3) Ann. Chem. 186, 327; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 74, 388.

endlich wird aus Catechin beim Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 160 bis 180° das vierte Anhydrid $C_{38}H_{28}O_{12}$ erhalten. Durch andauerndes Kochen des Catechins mit Kalilauge und Verdampfen des Wassers entsteht eine schwarzbraune Verbindung von der Zusammensetzung $C_{38}H_{28}O_{15}$; Etti nennt dieselbe das Monoanhydrid des protocatechusauren Diphloroglucins; es wird durch schmelzendes Aetzkali nur zum geringsten Theile in Phloroglucin und Protocatechusäure zerlegt. Das Monoanhydrid liefert durch Erhitzen auf 165 bis 170° ein Dianhydrid.

A. Gautier (1) findet durch Untersuchungen über *Catechin*, dafs man bisher mit diesem Namen verschiedene Substanzen bezeichnet hat, die zwar einander ähnlich sind, aber doch Unterschiede zeigen, wie etwa die verschiedenen Gerbsäuren, mit denen sie vorkommen. — Catechin aus gelbem bengalischem Catechu ist nach der Formel $C_{21}H_{18}O_8$, $3\,H_2O$ zusammengesetzt, es wird nicht roth an der Luft, schmilzt bei 188 bis 191°. Catechin aus einem braunen indischen Catechu schmilzt bei 140° und zeigt die Zusammensetzung $C_{21}H_{18}O_8$, $4\,H_2O$. Catechin aus Holz dargestellt ist nach der Formel $C_{42}H_{34}O_{16}$, $11\,H_2O$ zusammengesetzt; es schmilzt bei 166°. Die Catechine der Formel $C_{21}H_{18}O_8$ geben beim Schmelzen mit Aetzkali Protocatechusäure, Phloroglucin, daneben kleine Mengen von Ameisensäure und Kohlensäure, etwas Wasserstoff und Grubengas. Gautier stellt demnach die folgenden zwei Zersetzungsgleichungen auf:

$$C_{21}H_{18}O_8 + 3\,KHO + O_4 = C_7H_5KO_4 + 2\,C_6H_6O_3 + CHKO_2 + H_2O;$$
$$C_{21}H_{18}O_8 + 3\,KHO + O_2 = C_7H_5KO_4 + 2\,C_6H_6O_3 + CH_4 + CO_3K_2.$$

Durch Behandlung des Catechins mit Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff entsteht weder Methylchlorid, noch Aethylchlorid und ebenso nicht die entsprechenden Jodide, im letzteren Falle wird etwas Jodoform gebildet. Diefs würde darauf hinweisen, dafs die beim Schmelzen mit Kali abgetrennten Kohlenstoffatome

(1) Compt. rend. 85, 342, 752.

in der Form CO, CHO oder CH im Catechin vorhanden sind. Verdünnte Schwefelsäure erzeugt bei 140⁰ aus dem Catechin Protocatechusäure, eine gelbe Substanz von der Formel $C_{28}H_{22}O_7$, welche sich leicht oxydirt und beim Schmelzen mit Aetzkali Protocatechusäure liefert, endlich in geringer Menge ein Phenol von der Formel $C_{14}H_{16}O_7$. Der Hauptsache nach erfolgt die Zersetzung des Catechins durch verdünnte Schwefelsäure in folgender Weise :

$$2\,C_{21}H_{18}O_8 = 2\,C_7H_6O_4 + C_{28}H_{22}O_7 + H_2O.$$

Auf Grund der Spaltungsproducte des Catechins stellt Gautier für dasselbe die folgenden zwei möglichen Structurformeln auf:

```
        {OH                            {OH
   C6H3 {OH                       C6H3 {OH
        {CH2                           {CH2
          |                              |
         CH                        {O - CO - O }
         ||                   C6H3 {OH  |    OH} C6H3
     {O - C - O}                   {OH CHO   OH}
C6H3 {OH    OH} C6H3
     {OH    OH}
```

Aus dem *Gambir* erhielt Gautier (1) drei durch Löslichkeit, Schmelzpunkt und Zusammensetzung verschiedene Catechine, die Er mit A, B, C bezeichnet; deren Zusammensetzungen und Schmelzpunkte fand Er, wie folgt :

			Schmelzpunkt
Catechin	A	$C_{40}H_{38}O_{16} + 2\,H_2O$	204 bis 205⁰
„	B	$C_{42}H_{38}O_{16} + H_2O$	176 bis 177⁰
„	C	$C_{40}H_{38}O_{16} + 2\,H_2O$	163⁰.

Die als A und C bezeichneten Catechine zeigen gleiche Zusammensetzung, aber verschiedenen Schmelzpunkt und verschiedene Löslichkeit.

E. Paternò und P. Spica (2) haben Arbeiten über die Constitution des *Betulins* begonnen. Sie erhielten bei der Destillation des Betulins mit Phosphorsäureanhydrid von 140⁰ bis über 300⁰ siedende Oele, aus denen durch fortgesetzte fractionirte Destillation über Natrium ein bei 245 bis 250⁰ con-

(1) Compt. rend. 86, 668. — (2) Ber. 1878, 158.

stant siedender Antheil von der Zusammensetzung $C_{11}H_{16}$ gewonnen wurde. Das von Hausmann bei der trockenen Destillation des Betulins erhaltene, bei 243° siedende Oel dürfte nach der Ansicht von Paternò und Spica derselbe Körper, aber in weniger reinem Zustande gewesen sein.

A. P. N. Franchimont (1) theilt mit, dafs Wigman durch verschiedene wasserentziehende und Reductionsmittel versucht hat, aus dem *Betulin* aromatische Kohlenwasserstoffe zu erhalten; dieses ist auch theilweise gelungen, durch Oxydation derselben mit Chromsäure wurde eine Säure erhalten, die aber noch nicht rein dargestellt ist.

W. Körner (2) studirt die Constitution des *Olivils* und des *Betulins* und hat bereits eine Reihe wichtiger Daten erhalten.

D. Amato (3) hat aus *Olivil* durch Kochen mit der 25fachen Menge von Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° Jodmethyl, Jodäthyl und eine schwarze amorphe Substanz erhalten.

O. Hesse (4) hat das *Cynanchol* von Butlerow (5) neuerdings (6) untersucht und daraus einen in Nadeln krystallisirenden Bestandtheil, das *Cynanchocerin* und einen in Blättchen krystallisirenden Bestandtheil, das *Cynanchin* abgeschieden. Diese beiden Substanzen unterscheiden sich nur wenig von *Echicerin* und *Echitin*.

Derselbe (7) stellte aus Euphorbium reines *Euphorbon* dar und untersuchte dasselbe. Die Analyse führte zu der Formel $C_{15}H_{24}O$, der Schmelzpunkt liegt bei 113 bis 114°, die Substanz ist linksdrehend. Das Euphorbon ist isomer mit dem Lactucon oder Lactucerin.

Derselbe (8) erhielt aus der Calabarbohne, sowie aus Erbsen durch Extraction mit Petroleumäther, Verdampfen des-

(1) Ber. 1878, 55. — (2) Ber. 1878, 158. — (3) Ber. 1878, 1251; Gazz. chim. ital. 8, 83. — (4) Ann. Chem. 192, 182. — (5) JB. f. 1875, 841. — (6) JB. f. 1876, 891. — (7) Ann. Chem. 192, 193. — (8) Ann. Chem. 192, 175.

selben, Absaugen des öligen Fettes von den ausgeschiedenen Krystallen und wiederholtes Umkrystallisiren der letzteren aus Alkohol das *Phytosterin*, welches auch schon Beneke (1) aus den Erbsen dargestellt, aber so wie viele Andere irrthümlich für *Cholesterin* gehalten hat. Das Phytosterin schmilzt bei 132 bis 133°, zeigt bei der Analyse die Zusammensetzung nach der Formel $C_{26}H_{44}O$ resp. $C_{26}H_{44}O + H_2O$ und ist optisch activ; mit einer Chloroformlösung wurde $(\alpha)_D$ gefunden —34,2°. Reines *Cholesterin* aus Gallensteinen dargestellt hatte den Schmelzpunkt bei 145 bis 146°, zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{26}H_{42}O$ und das Drehungsvermögen $(\alpha)_D = -(36{,}61 + 0{,}249\,p)$.

T. und H. Smith (2) erhielten aus Opium einen neuen Körper, den Sie *Meconoiosin* nennen; es scheidet sich aus den bei der Darstellung von Meconin resultirenden Mutterlaugen in braungefärbten Krystallen aus, die durch Behandeln mit Thierkohle entfärbt werden können. Das Meconoiosin ist nach der Formel $C_8H_{10}O_2$ zusammengesetzt, es löst sich in seinem 27 fachen Gewichte kalten Wassers, in heifsem Wasser ist es aufserordentlich leicht löslich, es schmilzt bei 88°. Beim Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure nimmt das Meconoiosin eine tief purpurrothe Farbe an.

W. H. D. Lewis (3) stellt reines *Lobelin* dar, indem Er die Blätter der *Lobelia inflata* mit Thierkohle mengt, dann mit verdünnter Essigsäure extrahirt, die erhaltene Flüssigkeit etwas eindampft, mit Magnesia mengt, das Filtrat mit Amylalkohol ausschüttelt und den letzteren verdampfen läfst. Zur weiteren Reinigung wird der Abdampfrückstand von der Amylalkohollösung in Wasser gelöst und über Thierkohle filtrirt, welche das Alkaloïd zurückhält; durch Amylalkohol wird es der Thierkohle entzogen. Das Lobelin ist eine gelbliche Substanz von Honigconsistenz von stark alkalischer Reaction, es bildet mit vielen Säuren krystallisirende Salze, Alkalien zersetzen es leicht;

(1) JB. f. 1862, 507. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 8, 981. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 8, 561.

es löst sich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aether, Benzol, Petroleum, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff; an der Luft verharzt es, es zeigt die allgemeinen Reactionen der Alkaloïde. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es unter Rothbraunfärbung, diese Färbung wird auf Zusatz von Kaliumdichromat intensiver. Bei andauerndem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Kalilauge liefert das Lobelin Zucker. Das Lobelin ist in der Pflanze an die *Lobeliasäure* gebunden; diese erhält man am besten, indem man das wässerige Decoct der Blätter mit Kupfersulfat ausfällt, den Kupferniederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Säure mit Aether ausschüttelt und mehrmals aus Aether umkrystallisirt. Die Säure ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sie ist nicht flüchtig. Die bisher als *Lobelacrin* bezeichnete Substanz dürfte ein Gemenge von lobeliass. Lobelin mit freier Lobelinsäure sein. Die Blätter von Lobelia inflata enthalten auch eine Spur eines flüchtigen Oeles.

J. C. Thresh (1) reinigte rohes *Capsaicin*, indem Er es in Kalilauge löste, durch Kohlensäure fällte, den gewaschenen und getrockneten Niederschlag in heifsem Petroleum löste und die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte. Die Analyse des so gereinigten Präparates führt zu der empirischen Formel $C_9H_{14}O_2$. — Bei der Untersuchung des alkoholischen Extractes vom *Cayennepfeffer* erhielt Thresh (2) *Palmitinsäure* und reines Capsaicin. Bei der Oxydation des Capsaicins entstehen : Oxalsäure, Bernsteinsäure, eine fast unlösliche krystallinische Säure und ein öliger Körper. Bei der Behandlung mit Chlor giebt das Capsaicin unter Salzsäureentwicklung gechlorte Producte; mit Metallen liefert das Capcaicin Verbindungen. Der Farbstoff des Cayennepfeffers wird durch Schwefelsäure zuerst indigblau, dann schwarz gefärbt, durch Salpetersäure blau, in Grün und Braun übergehend.

D. Lindo (3) beschreibt eine Reaction auf *Elaterin*. Wird

(1) Pharm. J. Trans. [3] 7, 473. — (2) Daselbst [3] 8, 187. — (3) Chem. News 37, 35.

Elaterin in einer Porcellanschale mit einigen Tropfen verflüssigter Carbolsäure übergossen, so löst es sich ohne Farbenerscheinung, setzt man nun einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure zu, so entsteht eine carminrothe Färbung, die in Orange und Scharlachroth übergeht.

C. Etti (1) hat weitere Mittheilungen (2) über das *Bixin* gemacht. Es wurden in dem Cayenneorlean drei verschiedene Farbstoffe gefunden : krystallisirendes Bixin, amorphes Bixin und eine dunkelrothe, bei gewöhnlicher Temperatur weiche, harzartige Substanz. Das krystallisirte Bixin ist dunkelroth, mit einem Stich in's Violette, metallglänzend; es schmilzt bei 175 bis 176°, ist in Wasser unlöslich, in Chloroform und kochendem Alkohol ziemlich gut löslich, es ist nach der Formel $C_{28}H_{34}O_5$ zusammengesetzt. Mit Kalium und Natrium liefert es je zwei Verbindungen mit 1 und 2 Atomen Metall. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Bixin kornblumenblau; Salpetersäure erzeugt unter heftigen Erscheinungen aus Bixin Oxalsäure und einen in Aether löslichen krystallinischen Körper, der nicht näher untersucht wurde. Kaliumpermanganat erzeugt ebenfalls als Hauptproduct Oxalsäure. Fehling'sche Kupferlösung wird von Bixin schon in der Kälte reducirt. Einwirkung von schmelzendem Kali, sowie von Acetylchlorid lieferten keine für die Untersuchung geeigneten Producte. Natriumamalgam liefert aus dem Bixin eine dickflüssige Substanz von der Zusammensetzung $C_{28}H_{40}O_7$. Durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor entstehen aus dem Bixin vier verschiedene Körper, es wurde nur einer davon, nämlich ein amorphes gelbliches Harz, untersucht; dieses erwies sich durch die Analyse nach der Formel $C_{28}H_{40}O_4$ zusammengesetzt. Durch Destillation mit Zinkstaub wurden aus dem Bixin Metaxylol und Metaäthyltoluol erhalten, außerdem noch ein Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung nicht sichergestellt wurde. Das amorphe Bixin ist als ein Gemenge mehrerer durch Oxydation aus dem krystallisirten Bixin entstandener Harze zu betrachten.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 141. — (2) JB. f. 1874, 925.

C. O. Harz (1) fand in den Samen von *Spergula vulgaris* und *Spergula maxima* eine amorphe Substanz, welche in alkoholischer Lösung intensive blaue Fluorescenz zeigt; Er nennt sie *Spergulin*; die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche der Formel $C_5H_7O_2$ entsprechen.

R. H. Davies (2) hat die in den *Epheublättern* enthaltene *Hederasäure* rein dargestellt und analysirt. Er fand sie nach der Formel $C_{16}H_{26}O_4$ zusammengesetzt; durch Einwirkung von Salpetersäure erhielt Er ein Nitroproduct $C_{16}H_{25}(NO_2)O_4$.

Ch. T. Kingzett (3) giebt an, dafs durch Kochen der Hederasäure mit verdünnter Schwefelsäure Zucker abgespalten wird.

Gilbert (4) macht Mittheilungen über *Kartoffeln*. Das Erträgnifs, sowie die chemische Zusammensetzung ändern sich bedeutend unter Anwendung verschiedener Dünger. Die Hauptmenge der mineralischen Stoffe und des Stickstoffs sind in dem durch Pressen gewonnenen Safte der Kartoffeln enthalten. Durch Untersuchung kranker Kartoffeln ergab sich, dafs die Entwicklung der Pilze den Saft ärmer an mineralischen Stoffen und an Stickstoff mache und Zuckerbildung veranlasse.

E. R. v. Canstein (5) unterscheidet zwischen Geniefsbarkeit, Reife und Aufbewahrungsfähigkeit der *Kartoffeln*. Er stellt den Eintritt der Reife mit der Constanz des Stärkemehlgehaltes in Zusammenhang; dieser Zeitpunkt fällt keineswegs immer mit dem Welken der Blätter bei noch unten grünem Stengel zusammen, vielmehr verhalten sich hierin verschiedene Sorten ganz verschieden; geniefsbar sind die jungen Kartoffeln schon nach vollendeter Blüthe. Bewahrt man solche Kartoffeln auf, deren Stärkegehalt bereits constant geworden ist, so faulen dieselben auch bei der sorgfältigsten Behandlung. Der Zweck des längeren Verbleibens der Knollen im Boden ist darin zu suchen, dafs dieselben auf diese Weise vor Erhitzung und anderen äufseren

(1) Botan. Zeitung 1877. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **8**, 205. — (3) Daselbst [3] **8**, 206. — (4) Chem. News **36**, 28. — (5) Dingl. pol. J. **229**, 299.

Einflüssen bis in den Herbst hinein am besten geschützt werden.

E. Schulze und J. Barbieri (1) zeigen durch eine einschlägige Untersuchung, dafs in den *Kartoffelknollen* der Stickstoff im Wesentlichen in Form von *Eiweifsstoffen* und von *Amiden* (Asparagin und Amidosäuren unbekannter Art) sich vorfindet; letztere sind in relativ beträchtlicher Menge vorhanden und man erhält daher ganz unrichtige Zahlen, wenn man den Gesammtstickstoff durch Multiplication mit 6,25 auf Eiweifs berechnet. Das Gleiche gilt auch für die Runkelrübe und wahrscheinlich auch für andere Rübenarten, sowie für andere Knollen, z. B. Topinamburs.

H. Ritthausen (2) analysirte *Hirse* mit folgendem Resultate :

Wasser	11,74	Proc.
Asche	3,61	„
Fett	4,15	„
Proteïnsubstanz	10,54	„
Faser, Stärke und andere Kohlehydrate	69,96	„

Bubnoff (3) untersuchte *russische Weizen- und Roggensorten* auf ihren *Gehalt an Stickstoff und Phosphorsäure*. 1) Staudenroggen aus dem Gouv. Twer, Kreis Beschezk, enthielt (für trockene Substanz) 0,735 Proc. Phosphorsäure und 1,543 Proc. N. 2) Canadischer Winterroggen, Gouvern. Wjatka, Kreis Urschum, 1,034 Proc. Phosphorsäure und 2,233 Proc. N. 3) Kleeroggen (Winterfrucht), Gouv. Tambow, Kreis Lipezk, 1,056 Proc. Phosphorsäure und 2,425 Proc. N. 4) Arnautischer Weizen (Sommerfrucht), Gouv. Twer, Kreis Beschezk, 1,141 Proc. Phosphorsäure und 2,151 Proc. N. 5) Rother Winterweizen, Gouv. Rjäsan, 1,19 Proc. Phosphorsäure und 2,458 Proc. N. 6) Rother Sommerweizen, Gouv. Kursk, 1,188 Proc. Phosphorsäure und 2,56 Proc. N. 7) Egyptischer Weizen (Triticum polonicum),

(1) Landw. Vers.-Stat. **21**, 63. — (2) Landw. Vers.-Stat. **20**, 410. — (3) Landw. Vers.-Stat. **21**, 407.

Gouv. Nischnei-Nowgorod, Kreis Wassilsursk, 1,353 Proc. Phosphorsäure, 2,955 Proc. N. 8) Kubanischer Sommerweizen, Gouv. Saratow, Kreis Balaschow, 1,906 Proc. Phosphorsäure und 3,988 Proc. N. Das Verhältnifs von Phosphorsäure zum Stickstoff ist daher :

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
1 : 2,099	1 : 2,16	1 : 2,296	1 : 1,876	1 : 2,059	1 : 2,155	1 : 2,184	1 : 2,092.

Im Mittel für die drei Roggensorten ist das Verhältnifs 1 : 2,185, für die fünf Weizensorten 1 : 2,073; diese Zahlen stimmen mit älteren ganz gut überein und Bubnoff's Untersuchung beweist neuerdings, dafs das Verhältnifs der Phosphorsäure zum Stickstoff sowohl im Samen vom Roggen, als vom Weizen ziemlich constant ist und dafs im Durchschnitt für den Roggen auf je 1 Thl. Phosphorsäure 2,2 Thl. Stickstoff, im Weizen ungefähr 2 Thl. Stickstoff zu rechnen sind. Vergleicht man den Stickstoffgehalt derselben Weizensorten, die aber unter verschiedenen klimatischen Verhältnissen gezogen sind, so tritt deutlich das Wachsen des Stickstoffgehaltes hervor in dem Mafse, als man von Westen nach Osten fortschreitet.

H. Ritthausen (1) hebt hervor, dafs nach Seinen Untersuchungen weder Stearin, noch *Stearinsäure* im *Roggensamen* vorhanden ist. J. König hatte ein solches Vorkommen angenommen.

Derselbe (2) erinnert daran, dafs man den *Fettgehalt käuflicher Kleberpräparate* zu ungefähr 4,5 Proc. annehmen müsse und dafs demnach die von E. Wolff in der Zusammenstellung über Futtermittel gegebene Zahl 1,5 Proc. zu gering ist.

E. O. von Lippmann (3) fand in einem Niederschlage, der sich beim Eindampfen von *Rübensaft* gebildet hatte, *Tricarballylsäure*. Die verarbeiteten Rüben waren noch sehr unreif; in reifen Rüben konnte Er diese Säure nicht auffinden.

(1) Landw. Vers.-Stat. **20**, 412. — (2) Landw. Vers.-Stat. **20**, 408. — (3) Ber. 1878, 707.

H. Pellet (1) hat beobachtet, dafs der Saft aus den *Blättern der Runkelrübe* unter dem Einflusse des Lichtes auf Eisenchlorid kräftig reducirend wirkt.

J. A. Barral (2) hat quantitative Bestimmungen der *Nitrate* in verschiedenen *Rübenarten* ausgeführt und die Mengen des Kaliumnitrats in manchen Futterrüben so bedeutend gefunden, dafs dieselben nicht ohne Nachtheil für das Vieh als Futter verwendet werden können.

G. Vulpius (3) hat an *süfsen Mandeln Bassorinausscheidung* beobachtet.

Nach den von Boussingault (4) veröffentlichten Versuchen hat die *Milch des Kuhbaumes* (Brosimum galactodendron) folgende Zusammensetzung :

Wachs und verseifbare Fette	35,2
Zucker und ähnliche Stoffe	2,8
Caseïn und Albumin . . .	1,7
Asche	0,5
Nicht bestimmte Stoffe . .	1,8
Wasser	58,0
	100,0.

Nach Wright und Patterson (5) enthält 1 l des Saftes aus *unreifen Maulbeeren* 26,8 g Citronensäure, 7,8 g Aepfelsäure und 9,4 g Aschenbestandtheile.

H. Byasson (6) fand in 100 g der Blätter von *Ilex paraguayensis* :

Caffeïn	1,850 g
Eigenthümliche fette Substanz mit einem grünen Farbstoff	3,870 g
Glycosid	2,380 g
Harz	0,630 g
Unorganische Salze einschliefslich Eisen . .	3,920 g
Aepfelsäure	nicht quant. bestimmt.

(1) Compt. rend. **87**, 562. — (2) Compt. rend. **87**, 1084. — (3) Arch. Pharm. [3] **13**, 38. — (4) Dingl. pol. J. **230**, 192; Compt. rend. **87**, 277; Ann. chim. phys. [5] **15**, 180. — (5) Dingl. pol. J. **230**, 94; Chem. News **37**, 167; Chem. Soc. J. 1878, **1**, 78; Ber. 1878, 152. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 605.

A. Robbins (1) hat 7 Sorten von *Paraguay-Thee* untersucht. Dieselben gaben 30,9 bis 36,5 Proc. an Wasser ab, 3,6 bis 5,8 Proc. an Petroleumäther, 5,1 bis 9 Proc. an Chloroform, 30,1 bis 38,3 Proc. an Alkohol vom spec. Gewicht 0,822; 29,8 bis 38,4 Proc. an Alkohol vom spec. Gewicht 0,941, wenn immer frische Parthieen des Thees mit den genannten Lösungsmitteln behandelt wurden. Die 7 Theesorten enthielten 10 bis 16 Proc. Gerbsäure, 0,2 bis 1,6 Proc. Caffeïn, 5 bis 10,9 Proc. Asche, 0,3 bis 1,2 Proc. Sand und die lufttrockene Drogue enthielt 6,2 bis 8,5 Proc. Feuchtigkeit.

L. Ricciardi (2) hat 20 Sorten *Tabak* analysirt, welche unter verschiedenen Wachsthumsbedingungen und verschiedenartiger Düngungsweise in Rom und in Modena erzeugt worden sind. Der geringste Nicotingehalt wurde in einer Havanasorte (1,62 Proc.), der gröfste (5,99 Proc.) in einer Sorte Virginia Orenoco gefunden.

C. Etti (3) macht weitere (4) Mittheilungen über die *Hopfengerbsäure*. Dieselbe ist amorph, fällt Leimlösung nicht, ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser, sowie in Weingeist und in Essigäther leicht löslich, in Aether unlöslich; sie ist sehr veränderlich, bei 120° färbt sie sich roth, verliert Wasser und fällt dann, wie Tannin, Leimlösung. Durch Abdampfen der Hopfengerbsäurelösung entsteht ebenso wie durch Erhitzen der Gerbsäure auf 120° Phlobaphen von der Zusammensetzung $C_{50}H_{46}O_{25}$, indem Wasser austritt; dieses Phobaphen kommt auch fertig in den Hopfenzapfen vor und kann daraus leicht gewonnen werden. Der Aetherauszug der Hopfenzapfen enthält ätherisches Oel, Chlorophyll, ein krystallisirtes weifses und ein amorphes braunes Harz, welchem der Bitterstoff anhängt.

L. Mutschler (5) fand bei der Untersuchung der *Meerrettigwurzel* (*Cochlearia armoracia*) den Wassergehalt der frischen

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 1027. — (2) Ber. 1878, 1885. — (3) Dingl. pol. J. 229, 354; Pharm. J. Trans. [3] 9, 350; Chem. Soc. J. 1878, 2, 797. — (4) JB. f. 1876, 904. — (5) Landw. Vers.-Stat. 22, 75.

Wurzel = 83,45 Proc., den Aschengehalt der bei 100⁰ getrockneten Wurzel = 11,15 Proc. Die Asche enthält :

CaO	1,19 Proc.	In kohlensäurehaltigem Wasser löslicher Theil.
MgO	0,89 „	
Na_2O	0,28 „	
K_2O	51,41 „	
HCl	2,19 „	
SO_3	22,73 „	
CO_2	15,31 „	
CaO	35,88 Proc.	In Wasser unlöslicher Theil.
MgO	11,92 „	
P_2O_5	41,92 „	
CO_2	7,93 „	
SiO_2	5,39 „	
Fe_2O_3	3,47 „	

Die Gesammtasche enthält in kohlensäurehaltigem Wasser Lösliches 72,52 Proc., Unlösliches 27,48 Proc.

H. Ritthausen (1) fand bei der Analyse von *Wachholderbeeren* :

Wasser	10,77 Proc.
Asche	3,87 „
Traubenzucker	14,36 „
Anderes in Wasser Lösliches	11,70 „
Fett, Harz, ätherisches Oel	12,24 „
Proteïnsubstanz	5,41 „
Rohfaser	31,60 „
Stickstofffreie, in Schwefelsäure und Kalilauge lösliche Substanz	10,55 „

Dragendorff (2) erhielt bei der Analyse von 5 verschiedenen *Rhabarber*sorten folgende Resultate :

(1) Landw. Vers.-Stat. **20**, 411. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 326; Russ. Zeitschr. Pharm. **17**, 65, 97.

	I.	II.	III.	IV.	V.	
Feuchtigkeit	9,52	11,25	10,35	11,09	8,69	Proc.
Asche	8,27	6,32	24,05	3,20	10,38	"
Schleim in Wasser löslich	3,85	1,58	1,71	2,55	3,08	"
Arabinsäure?	5,82	6,43	3,17	8,32	2,01	"
Metarabinsäure	3,82	5,70	2,57	3,22	8,47	"
Pararabin?	3,91	2,10	3,54	1,95	3,02	"
Amylon	8,40	6,20	6,32	16,50	11,95	"
Zellstoff	7,45	7,64	4,91	4,29	8,61	"
Zucker	5,55	4,29	3,94	4,40	3,66	"
In Wasser und absolutem Alkohol leicht lösliche Substanz (Kohlehydrat?)	2,70	6,47	7,41	8,21	1,95	"
Cathartinsäure	5,25	4,88	2,03	2,50	2,26	"
Aepfelsäure u. s. w.	0,04	1,09	Spur	0,17	1,24	"
Oxalsäure an Calcium gebunden	3,28	4,59	4,19	1,12	2,15	"
Freie Chrysophansäure	fehlt	Spur	Spur	deutl. Spur	1,01	"
Chrysophan und Gerbstoff	17,18	14,17	8,22	4,83	7,84	"
Emodin, Erythroretin, Phaeoretin	1,13	1,15 (zusammen)	1,18	5,89 (zusammen)	6,29 (zusammen)	"
Schwarzbraunes krystallinisches Harz	1,00		2,59			
Weifses krystallinisches Harz	0,15	0,70	0,49	2,32	2,75	"
Fett	0,05	0,15	0,32	0,17	Spur	
Eiweifsartige Substanzen	4,37	4,89	4,88	3,17	3,92	"
Paracellulose, Vasculose, Pectin u. s. w.	18,81	10,90	8,68	16,10	10,72	"

I. Rheum Moscoviticum 1860. — II. Rheum Chinense 1877. — III. Rheum palmatum 1878. — IV. Rheum Anglicum. — V. Rheum Sibiricum.

Der Gehalt an Cathartinsäure, Gerbsäure und Chrysophan bestimmt den Werth der Rhabarber. Gute Rhabarber mufs, mit Petroleumäther kalt extrahirt, einen farblosen Auszug liefern.

E. Keufsler (1) hat eine Untersuchung über einige in den *Sennesblättern* enthaltene Substanzen ausgeführt; die als *chrysophansäureartige Substanz* bezeichnete Verbindung ist darnach identisch mit der *Chrysophansäure*; der Rhabarber und die Sennesblätter enthalten auch *Emodin*; der in den Sennesblättern enthaltene krystallisirbare Zucker, *Cathartomannit* genannt, ist optisch inactiv, reducirt Gold-, Platin-, Quecksilber-, ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung *nicht* und zeigt die

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1878, 257, 289, 321, 353.

Zusammensetzung eines Dimannits. — Die in der Rinde von *Rhamnus frangula* enthaltene *Frangulinsäure* hält Keufsler nach Seinen Untersuchungen für ein *Trioxyderivat* des *Aethylanthrachinons*.

F. Sestini (1) veröffentlicht eine Analyse der *Süfsholzwurzel* und vergleicht den Aschengehalt der Wurzel mit demjenigen des daraus gewonnenen Lakritzensaftes und des extrahirten Rückstandes. Er zeigt auch dabei, wie man, den heutigen Anforderungen der Agriculturchemie entsprechend, den Stickstoff der Albuminkörper gesondert von demjenigen der in siedendem Wasser löslichen und von coagulirbaren Substanzen befreiten Amidkörper bestimmt.

S. Elliot (2) giebt an, dafs Glycerin aus dem *Safran* den Farbstoff besser ausziehe, als irgend ein anderes Lösungsmittel; Er empfiehlt deshalb statt des Syrupus croci ein *Glycerinum croci* als Arzeneimittel zu bereiten.

Dragendorff (3) beschreibt folgende Methode zur *Werthbestimmung* der *Zittwersamen* : 15 bis 20 g Samen werden mit 15 bis 20 ccm 10procentiger Natronlauge und 200 ccm Wasser zwei Stunden im Wasserbade extrahirt, filtrirt, mit Wasser gewaschen, die Filtrate werden im Wasserbade auf 30 bis 40 ccm concentrirt, nach dem Erkalten mit Salzsäure neutralisirt, sogleich filtrirt, mit 15 bis 20 ccm Wasser nachgewaschen. Der Niederschlag kann mit 8procentiger Sodalösung gewaschen werden, zeigen sich Krystalle auf dem Filter, so werden sie später mit der Hauptmenge des Santonins vereinigt. Das Filtrat vom Salzsäureniederschlag wird mit Salzsäure stark angesäuert, 3mal mit 15 bis 20 ccm Chloroform ausgeschüttelt; die mit Wasser gewaschenen Chloroformauszüge werden zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig Natronlauge gelöst, wenn nöthig filtrirt, mit Salzsäure stark angesäuert und kalt gestellt. Nach 2 bis 3 Tagen wird das ausgeschiedene Santonin gesammelt, mit

(1) Ber. 1878, 1249. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 7, 482. — (3) Arch. Pharm. [3] 12, 300.

8 procentiger Sodalösung gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. Auf je 10 ccm wässeriger Flüssigkeit, aus der das Santonin gefällt war, können 0,002 g, auf je 10 ccm zum Auswaschen verwendeter Sodalösung 0,003 g Santonin der Summe zugerechnet werden. Die Zittwersamen enthalten auch ungefähr 2,25 Proc. ätherisches Oel und 3 Proc. in Petroleumäther lösliches Fett und Harz.

C. J. H. Warden (1) fand die *Asche von Behar-Opium* wie folgt zusammengesetzt :

Fe_2O_3	1,9839	Proc.
Al_2O_3	Spur	
Mn_3O_4	Spur	
CaO	7,1344	"
MgO	2,3104	"
K_2O	37,2405	"
Na_2O	1,7006	"
SO_3	23,1419	"
P_2O_5	10,9021	"
CO_2	Spur	
Cl	Spur	
SiO_2 u. Sand	15,2740	"
	99,6878.	

Jobert (2) macht Mittheilungen über die *Bereitung von Curare.*

O. Hesse (3) hat in der *Loturrinde*, das ist der Rinde der in Indien einheimischen *Symplocos racemosa*, drei Alkaloïde aufgefunden, nämlich *Loturin*, *Colloturin* und *Loturidin*. Für das Loturin, welches aus seinen Lösungen in Aceton, Aether oder Alkohol leicht krystallisirt erhalten wird, ist charakteristisch, dafs dessen Lösung in verdünnten Säuren intensive blauviolette Fluorescenz zeigt. Das Colloturin krystallisirt in langen glänzenden, an beiden Enden durch Pyramiden begrenzten Prismen, welche bei 234° sublimiren. Lösungen des Colloturins in ver-

(1) Chem. News **38**, 146. — (2) Compt. rend. **86**, 121. — (3) Ber. 1878, 1542.

dünnten Säuren zeigen blauviolette Fluorescenz. Das Loturidin ist amorph, seine Lösungen in verdünnten Säuren zeigen gleichfalls blauviolette Fluorescenz, welche bei starker Verdünnung der Lösung ganz besonders intensiv zum Vorschein kommt.

J. Jobst und O. Hesse (1) haben in den *Cotorinden* als einen neuen Bestandtheil die *Piperonylsäure* aufgefunden. Sie haben von derselben zahlreiche Salze und den Aethyläther dargestellt und einige Reactionen der freien Säure studirt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird Protocatechusäure gebildet; concentrirte Salpetersäure erzeugt bei kurz dauerndem Erhitzen Nitropiperonylsäure und Methylenmononitrobrenzcatechin. Wird Piperonylsäure in der Kälte in concentrirte Salpetersäure eingetragen, so entsteht unter Kohlensäureentwicklung die Dinitroverbindung.

O. Hesse (2) macht darauf aufmerksam, daſs das von Palm (3) aus der *Alstoniarinde* dargestellte *Alstonin* ein Gemenge von *Chlorogenin* und *Porphyrin* ist. Das von F. v. Müller und L. Rummel (4) aus der *australischen Alstoniarinde* dargestellte und *Alstonin* genannte Alkaloïd dürfte unreines Chlorogenin sein.

Gerrard (5) hat in *Galläpfeltinctur* die Abscheidung von Krystallen beobachtet, welche sich bei der Untersuchung als Ellagsäure erwiesen.

D. B. Dott (6) fand in der *Weidenrinde* Milchsäure.

E. Johanson (7) hat von verschiedenen *Weiden* die an den Blättern und jungen grünen Zweigen vorkommenden *pathologischen Gebilde* und zum Vergleiche auch die Blattspreiten und jungen Zweige untersucht und vornehmlich qualitative Reactionen mit dem in dem Blättern und Zweigen einerseits und in den pathologischen Gebilden andererseits enthaltenen Gerbstoffe, sowie mit einer dem Quercitrin ähnlichen Substanz angestellt.

(1) Ber. 1878, 1031. — (2) Ber. 1878, 2234. — (3) JB. f. 1863, 615. — (4) Ber. 1878, 2146. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 7, 485. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 9, 221. — (7) Arch. Pharm. [3] 12, 103.

H. Senier (1) untersuche den *Farbstoff der Blumenblätter von Rosa gallica.* Die Blumenblätter wurden mit Aether von Fett und Quercitrin befreit, dann mit Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung mit Bleiacetat gefällt und die in Alkohol suspendirte Bleiverbindung mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zerlegt. Der Farbstoff scheint saurer Natur zu sein, er liefert mit Alkalien krystallisirte, mit den Oxyden der schweren Metalle amorphe Verbindungen. Die Bleiverbindung besitzt nach der Analyse folgende Zesammensetzung $Pb_2C_{21}H_{20}O_{20}$. Die Lösung des Farbstoffs giebt, je nachdem sie angesäuert oder alkalisch gemacht ist, charakteristische Absorptionsspectra.

R. Andreasch (2) hat die Asche der *Gartennelke (Dianthus Caryophyllus)* und der *Gartenrose (Rosa remontana)* untersucht. Er fand für die Gartennelke :

	Wurzeln	Stengel	Blätter	Blüthen
K_2O	23,33	23,00	35,51	49,41
Na_2O	0,85	—	—	—
CaO	45,26	45,16	27,69	5,85
MgO	4,43	5,43	8,27	3,68
Fe_2O_3	3,83	7,95	6,42	7,19
Mn_3O_4	—	—	—	deutl. Spuren
Al_2O_3	2,56	Spuren	—	—
P_2O_5	11,22	10,25	10,94	14,84
SO_3	2,59	6,46	4,59	4,04
SiO_2	5,34	0,61	3,71	4,25
NaCl	0,59	0,44	0,71	2,35
KCl	—	0,65	2,16	3,39
Asche	100,00	100,00	100,00	100,00
Aschengehalt	5,46	5,26	4,44	5,59 Proc.

Für die Gartenrose :

	Wurzel	Stengel	Blätter	Blüthen
K_2O	13,45	14,25	33,13	47,41
Na_2O	4,01	0,15	0,69	1,95
CaO	40,88	51,50	31,29	13,25
Asche	58,34	65,90	65,11	62,61

(1) Pharm. J. Trans. [3] 7, 650. — (2) J. pr. Chem. [2] 18, 204.

	Wurzel	Stengel	Blätter	Blüthen
Uebertrag	58,34	65,90	65,11	62,61
MgO	7,15	7,62	9,28	5,84
Fe_2O_3	2,86	4,23	2,49	0,97
Mn_3O_4	—	—	Spuren	deutl. Spuren
Al_2O_3	Spuren	—	—	—
P_2O_5	29,14	10,62	11,68	25,46
SO_3	1,95	2,22	4,81	3,17
SiO_2	0,21	4,85	5,71	1,52
NaCl	0,35	4,56	1,47	0,98
KCl	—	—	—	—
Asche	100,00	100,00	100,00	100,00
Aschengehalt	2,04	2,31	9,43	6,27 Proc.

T. L. Phipson (1) fand in der *Wurzel von Fragaria vesca* eine der Chinagerbsäure ähnliche *Gerbsäure*, die Er *Fragarianin* nennt. Diese Gerbsäure spaltet sich beim Kochen mit Salzsäure in Zucker und einen rothen amorphen Körper, das *Fragarin*. Das Fragarin ist in Wasser, Alkohol und Aether etwas löslich, in Kalilauge ist es mit schön rother Farbe löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es, Salpetersäure erzeugt eine gelbe Nitroverbindung (verschieden von Pikrinsäure), chlors. Kali und Salzsäure geben ein gelbes gechlortes Product. Beim Erhitzen des Fragarins entsteht etwas Brenzcatechin, beim Schmelzen mit Aetzkali etwas Protocatechusäure. Auch dem Chinovin und der Chinovasäure ähnliche Körper finden sich in der Erdbeerwurzel und etwas Tannin.

Ch. C. Drueding (2) fand bei der Analyse der Wurzelrinde des *Baumwollstrauches* : ein gelbes Harz, Fett, Tannin, Glycose, Gummi, Chlorophyll und Farbstoff. Die lufttrockne Rinde gab 6 Proc. Asche, welche Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Eisen, Schwefelsäure und Phosphorsäure enthält.

J. Biddle (3) fand in der Wurzel von *Epilobium angustifolium* : Tannin, Gummi, Pflanzenschleim, Stärke, Zucker, Harz, Gallussäure und Extractivstoffe.

(1) Chem. News **30**, 135. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 245. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 313.

Dragendorff (1) fand in den Blättern von *Celastrus obscurus*, welche in Abyssinien unter dem Namen *Add-Add* als Heilmittel gegen die Kollakrankheit angewendet wird :

Feuchtigkeit	5,60	Proc.
Asche	8,71	„
Sand	1,07	„
Albumin	0,87	„
Sonstige Eiweißkörper	7,52	„
Zellstoff	16,44	„
Cuticularsubstanz, Vasculose, Lignin	16,34	„
Pararabin	0,95	„
Pectinsubstanz	3,18	„
In Wasser löslicher Schleim	8,48	„
Aetherisches Oel	3,03	„
Fett	3,83	„
Harz und Chlorophyll	2,64	„
Phlobaphen	0,57	„
Gerbsäure	11,91	„
Bitterstoffe (Celastrin u. s. w.)	5,11	„
Weinsäure u. s. w.	2,48	„
Oxalsäure (als Calciumoxalat)	1,32	„
	100,00.	

Das *Celastrin* ist dem *Menyanthin* ähnlich.

In dem abyssinischen Heilmittel *Tschuking* oder *Zerechtit*, welches aus den Blättern, Blüthen und Früchten von *Ubyaea Schimperi* besteht, fand Dragendorff (2) :

Feuchtigkeit	6,11	Proc.
Asche	9,23	„
Sand	2,81	„
Ammoniak	0,93	„
Albumin	0,93	„
Sonstige Eiweißkörper	11,74	„
Zellstoff	35,19	„
Vasculose, Cuticularsubstanz u. s. w.	2,57	„
Pararabin	2,27	„
Summe	71,78	

(1) Arch. Pharm. [3] **19**, 97. — (2) Arch. Pharm. [3] **19**, 116.

Uebertrag	71,78	Proc.
Pectinsubstanz	2,32	„
Im Wasser löslicher Schleim	1,98	„
Kohlehydrat (nicht Glycose)	11,26	„
Aetherisches Oel	1,72	„
Fett und wenig Chlorophyll	1,50	„
Harz und Chlorophyll	2,05	„
Gerbsäure	2,82	„
Weinsäure, Oxalsäure, Citronensäure	3,61	„
Oxalsäure an Calcium gebunden	0,96	„
	100,00.	

Ein drittes abyssinisches Heilmittel, welches gegen Bandwurm verwendet und *Kossala* genannt wird, besteht aus kleinen braunen Samen, deren botanische Abstammung nicht ermittelt werden konnte. Die Analyse ergab Dragendorff (1):

Feuchtigkeit	6,87	Proc.
Asche	5,96	„
Albumin	1,35	„
Legumin	2,85	„
Unlösliche Eiweißkörper	6,74	„
Zellstoff	31,54	„
Cuticularsubstanzen	10,89	„
Pectin	5,18	„
Schleim im Wasser löslich	6,00	„
Saccharose	2,80	„
Fett	13,96	„
Harz in Aether löslich	0,25	„
Harz in Alkohol löslich	2,55	„
Bitterstoff	1,38	„
Gerbsäure	1,88	„
Pflanzensäuren	0,24	„
Oxalsäure	0,11	„
	100,00.	

O. Zander (2) erhielt durch Auspressen der von *Euphorbia Latyris* stammenden *Semin. Cataputiae minoris* ein fettes geruchloses Oel; das durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff ge-

(1) Arch. Pharm. [3] 12, 193. — (2) Arch. Pharm. [3] 12, 211.

wonnene Oel roch dagegen intensiv nach Knoblauch. Der entölte Rückstand der Samen gab mit Weingeist extrahirt ein weiches, scharfes Harz. Das Oel bewirkt, innerlich genommen, Brennen im Schlunde, Uebelsein mit Schwindel, endlich Erbrechen.

E. Heckel und A. Haller (1) fanden in dem Extracte der Blätter von *Potalia amara*, welches brechenerregende Wirkungen besitzt, weder Strychnin, noch Brucin; der aus der Rinde des Stammes bereitete Extract schmeckt intensiv bitter, scheint aber nicht brechenerregend zu wirken.

J. J. Bowrey (2) hat die auf Jamaica wachsende und dort durch ihre giftigen Eigenschaften berüchtigte *Urechitis suberecta* untersucht. Er erhielt aus den Blättern der Pflanze drei wirksame Substanzen, die Er *Urechitin, Urechitoxin* und amorphes *Urechitoxin* nennt; die frischen Blätter enthalten etwas mehr, als 0,5 Proc. wirksamer Substanzen. Urechitin wird aus den lufttrockenen Blättern durch Extraction mit Alkohol gewonnen, es krystallisirt in farblosen Nadeln, enthält Krystallwasser, ist in Wasser und verdünntem Weingeist fast unlöslich, leichter löslich in Aether, heifsem Alkohol, Amylalkohol, Chloroform, Eisessig. Starke Säuren zerlegen es wie ein Glycosid. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es zur gelben Flüssigkeit gelöst, die allmählich roth und endlich purpurfarben wird; durch Zusatz einer Spur irgend einer oxydirenden Substanz vollzieht sich die Farbenwandlung schneller. Die Analyse ergab die Formel $C_{28}H_{42}O_8$. Urechitin schmeckt intensiv bitter (sebst in 40000facher Verdünnung) und wirkt sehr giftig. Urechitoxin wird aus den bei 100° getrockneten Blättern dargestellt, es ist krystallinisch, leichter löslich als Urechitin und leicht veränderlich; es wird durch Säuren gespalten in Urechitoxetin und eine Kupferoxyd reducirende Substanz, es ist bitter und giftig, die Analyse ergab $C_{13}H_{20}O_5$. Das amorphe Urechitoxin ist dem

(1) Pharm. J. Trans. [3] 7, 592. — (2) Chem. News 37, 166; Chem. Soc. J. 1878, 1, 252.

krystallisirten ähnlich, es ist noch nicht rein dargestellt. Die giftige Wirkung der Urechitis beruht auf dem Vorhandensein des Urechitin; das Urechitoxin entsteht durch Zersetzung des ersteren.

A. Herrera (1) untersuchte die Samen von *Thevetia yccali* D. C., einem Baume, der in Mexico wächst und dort *Joyote* genannt wird. Er fand nebst einem fetten nicht trocknenden Oele, Eiweifskörper, Extractivstoffe und ein in vierseitigen Prismen krystallisirendes, in Alkohol leicht lösliches Glycosid, das Er *Thevetosin* nennt; dasselbe wird durch verdünnte Schwefelsäure gespalten in Glycose und einen harzigen Körper. Das Thevetosin ist sehr giftig, es wirkt als Emeticum.

Dragendorff (2) fand in den *Zwiebeln* von *Erythronium dens canis*:

Feuchtigkeit	9,405	Proc.
Asche (mit 24 Proc. Phosphorsäure)	1,169	"
Zellstoff	2,575	"
Vasculose, Cuticulose u. s. w.	0,859	"
Amylen	51,247	"
Glucose in absolutem Alkohol löslich	4,801	"
Glucose im Wasserextract	9,516	"
Kohlehydrat (Arabinsäure ?)	9,085	"
Dextrinartige Substanz	3,390	"
Metarabinsäure	0,954	"
Pflanzensäuren (Citronen- und Weinsäure)	0,520	"
Oxalsäure	Spur	
Albumin	0,011	"
Eiweifsartiges, im Wasser Unlösliches	5,162	"
Fett	0,135	"
Harz	1,045	"
	99,874.	

Martin (3) hat aus der Wurzelrinde des *Timbo*baumes (*Paullinia pinnata* Linn.) Stärke, ein Harz, ein ätherisches Oel, Tannin, eine organische Säure, Spuren von Traubenzucker und

(1) Pharm. J. Trans. [3] 7, 854. — (2) Arch. Pharm. [3] 12, 7. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 7, 1020.

ein Alkaloïd isolirt, welches Er *Timbonin* nennt; das schwefels. Timbonin krystallisirt in weifsen Nadeln.

M. Yvon (1) hat die Rinde der Wurzel von *Thapsia Garganica* und *Thapsia Silphium* untersucht, Er fand in der trockenen Rinde :

	T. Gargan.		T. Silph.	
Stärke	22,510	Proc.	26,124	Proc.
Gummi	5,179	"	5,421	"
Gummiharz	5,759	"	4,271	"
Harz	2,554	"	3,192	"
Eiweifs	1,354	"	0,624	"
Kalk	1,365	"	1,368	"
Magnesia	0,677	"	0,697	"
Eisen	0,370	"	0,224	"
Thonerde	0,338	"	0,508	"
Schwefelsäure	0,297	"	0,300	"
Phosphorsäure	1,468	"	1,919	"
Chlor	0,219	"	0,420	"
Kieselsäure	2,715	"	0,707	"
	100,000		100,000.	

W. Ch. A. Busch (2) fällte den weingeistigen Auszug des Rhizomes von *Podophyllum peltatum* mit Wasser; der Niederschlag besteht der Hauptmasse nach aus einem in Aether löslichen Harze und einer amorphen, bitter schmeckenden Substanz, die kein Glycosid ist. Die wässerige Flüssigkeit enthält eine braune, bitter schmeckende Substanz, die nicht krystallisirt erhalten werden konnte und Zucker.

G. Martin (3) fand in den Samen von *Ligustrum Ibotu* ein harzartiges, in Weingeist lösliches Glycosid, das Er *Ibotin* nennt; ferner Zucker, Mannitan und etwa 20 Proc. eines dem Olivenöl ähnlichen fetten Oeles. Der Aschengehalt der Samen beträgt 3,422 Proc.

Jagi (4) erhielt aus der Wurzel von *Paeonia Moutan* eine in Weingeist und Aether lösliche, bei 45° schmelzende krystal-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 162. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 9, 424. — (3) Arch. Pharm. [3] 12, 338. — (4) Arch. Pharm. [3] 12, 335, 336, 337.

linische Substanz, deren Zusammensetzung jener der Caprinsäure nahe stehen soll. Er hält die Substanz für eine Fettsäure. In *Scopolia japonica* fand Er Solanin, dagegen kein Atropin, in der Rinde von *Evodia glauca* in erheblicher Menge Berberin.

M. Kuhara (1) giebt an, dafs die Wurzel von *Lithospermum Erythrorhizon*, welche zur Bereitung des *Tokiopurpurs* verwendet wird, 10 Proc. Glycose und 4 Proc. Invertzucker enthält. Der Farbstoff der Wurzel läfst sich durch Alkohol extrahiren, er ist dem Anchusin ähnlich. Der trockene Farbstoff ist eine amorphe dunkle Masse mit grünem Metallglanz, er löst sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol, ist aber in Wasser fast unlöslich; er ist schwach sauer, bei 95° erweicht er, bei höherer Temperatur verflüchtigt er sich zum Theil in rothen Dämpfen. Die alkoholische Lösung zeigt ein Absorptionsspectrum ähnlich dem des Alkannins, Zinnchlorür entfärbt die Lösung. Der Farbstoff besitzt die Formel $C_{20}H_{30}O_{10}$.

F. H. Trimble (2) untersuchte den weingeistigen Auszug von *Cimicifuga racemosa.* Er fand darin ein amorphes Harz, ein beim Verseifen Glycerin lieferndes Fett und eine Substanz, welche in grünlichen Prismen krystallisirte, die nicht näher untersucht wurde. Weder ein ätherisches Oel, noch ein Alkaloïd, noch ein Glucosid konnte nachgewiesen werden.

A. Oglialoro (3) fand in dem in Sicilien wachsenden und gegen Wechselfieber angewendeten *Teucrium fruticans* ein stickstofffreies Glycosid *Teucrin* von der Zusammensetzung $C_{21}H_{24}O_{11}$. Durch Salpetersäure erhielt Er aus dem Teucrin eine krystallisirte Säure von der Formel $C_8H_8O_8$.

Katzujama (4) erhielt aus den entölten Samen von *Camellia japonica* eine blauweifse Substanz, die Er *Camellin* nennt; sie ist in kaltem Wasser kaum löslich, in Alkohol leicht

(1) Chem. News 38, 288. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 9, 412. — (3) Gazz. chim. ital. 8, 440. — (4) Arch. Pharm. [3] 12, 334.

löslich, wird durch concentrirte Schwefelsäure und etwas Salpetersäure schön roth und liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Zucker. Die Analyse führt zu der Formel $C_{58}H_{84}O_{19}$.

Redwood (1) theilt einen Fall mit, in welchem eine Frau an den Folgen der *giftigen Wirkung* der *Eibenbaumblätter* starb.

E. Schmidt (2) prüft *Bienenwachs* auf beigemengtes Fichtenharz in folgender Weise : 5 g des Wachses werden mit 20 bis 25 g roher Salpetersäure einige Minuten gekocht, dann mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und hierauf Ammoniak im Ueberschusse zugesetzt; die alkalische Flüssigkeit ist, wenn reines Wachs angewendet wurde gelb, bei Gegenwart von Harz wird sie dagegen von den entstandenen Nitroverbindungen rothbraun.

G. Dal Sie (3) fügt Seinen (4) früheren Mittheilungen über den *Pflanzentalg der Vateria indica* weitere Angaben über Proben aus anderen Bezugsquellen bei. Er verbreitet sich namentlich über technische Verwendung und Bleichen des Talgs; es wurden auch diefsmal etwa 75 Proc. Palmitinsäure gefunden, der Schmelzpunkt schwankt je nach dem Oelsäuregehalte in ziemlich weiten Grenzen.

Fr. Kessel (5) hat das *Wachs von Ficus gummiflua* untersucht, welches von den Eingeborenen einiger Districte auf Java als Beleuchtungsmaterial verwendet wird. Das Wachs ist braun, spröde, schmilzt zwischen 60 und 70° und giebt an kochendes Wasser bedeutende Mengen eines braunen Farbstoffs ab, wobei es fast farblos wird. Das farblose Wachs kann durch Aether in zwei verschiedene Körper geschieden werden : Der im Aether schwer lösliche Körper ist krystallinisch, schmilzt bei 62°, ist nach der Formel $C_{27}H_{56}O$ zusammengesetzt, giebt mit Phosphorpentachlorid ein Chlorid, mit Acetylchlorid ein bei 57°

(1) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 361, 375. — (2) Arch. Pharm. [3] **13**, 212. — (3) Ber. 1878, 1249; Gazz. chim. ital. **8**, 107. — (4) JB. f. 1877, 954. — (5) Ber. 1878, 2112.

schmelzendes Acetat und dürfte als ein Isomeres des Cerylalkohols aufzufassen sein. Der im Aether leicht lösliche Körper krystallisirt in kleinen Warzen, schmilzt bei 73°, giebt auch ein Chlorid und ein Acetat und ist nach der Formel $C_{15}H_{30}O$ zusammengesetzt. Bei der trockenen Destillation des vom Farbstoff befreiten Harzes wurde unter anderen ein bei 62° schmelzender, blätterig krystallisirender Körper von der Zusammensetzung x $(C_6H_{12}O)$ erhalten, der bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure eine warzig krystallisirende Säure liefert.

H. Senier (1) hat Studien über die Löslichkeit verschiedener Sorten von *Crotonöl* in Alkohol angestellt und dabei gefunden, daſs regelmäſsig ein Theil des durch Pressen gewonnenen Oeles in Alkohol unlöslich ist; dieser unlösliche Theil des Oeles ist auch ganz unwirksam. Er empfiehlt daher, für medicinische Zwecke das Crotonöl mit Alkohol zu extrahiren und nur den Theil zu verwenden, der nach dem Abdestilliren des Alkohols von der klaren Lösung zurückbleibt.

W. A. Tilden (2) hat Studien über *ätherische Oele* ausgeführt. Er untersuchte verschiedene Arten von *Terpentinöl, Wachholderöl, Salbeyöl, Sadebaumöl, Lavendelöl, Orangenschalenöl, Bergamotöl, Citronenöl.* Die allgemeinen Resultate der Untersuchung lassen sich folgendermaſsen zusammenfassen. Die Terpene $(C_{10}H_{16})$, welche in den ätherischen Oelen so weit verbreitet sind, tragen unter deren Bestandtheilen am wenigsten zu dem charakteristischen Geruche bei. Die natürlichen Terpene sind farblos, vom spec. Gewicht 0,84 bis 0,86 und lassen sich in zwei Gruppen trennen: 1) Terpentingruppe. Siedepunkt 156 bis 160°, Schmelzpunkt des durch Einwirkung von NOCl entstehenden Nitroderivats 129°. Die Glieder dieser Gruppe liefern feste Terpinhydrate von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O_2$, H_2O. 2) Orangenölgruppe. Siedepunkt 174 bis 176°, Schmelzpunkt des Nitrosoderivats 71°. Die Glieder dieser Reihe liefern nach Wigger's Verfahren keine festen Terpinhydrate. Die

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 705, 718. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 9, 188.

Glieder jeder Gruppe sind allotrope Modificationen desselben Kohlenwasserstoffs, von einander durch ihr specifisches Drehungsvermögen unterschieden.

G. Bruylants (1) hat das ätherische *Rainfarn-* und *Baldrianöl* untersucht. Das Rainfarnöl ist leicht beweglich, gelblich, wird an Licht und Luft braun, riecht stark, an Campher erinnernd, sein spec. Gewicht bei 15° wurde = 0,923 gefunden; es beginnt bei 192° zu sieden, bei 270 bis 280° geht der letzte Theil über. Es wurden als Bestandtheile des Rainfarnöles erkannt : ein zwischen 155 und 160° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$, ein Aldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$, *Tanacetylhydrür* genannt und ein Alkohol von der Formel $C_{10}H_{18}O$. Das Baldrianöl, das schon wiederholt untersucht worden ist, enthält nach Bruylants ein Terpen $C_{10}H_{16}$, einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$, ferner Ameisen-, Essig-, Baldriansäure-Borneoläther $C_{10}H_{17}CHO_2$, $C_{10}H_{17}C_2H_3O_2$ und $C_{10}H_{17}C_5H_9O_2$, endlich einfaches Aether-Borneoloxyd $C_{10}H_{17}OC_{10}H_{17}$. Es stehen also auch hier die Bestandtheile der Oele in sehr einfachen Beziehungen zu einander, wie in so vielen anderen Fällen.

Pattison Muir und S. Sigiura (2) haben Ihre (3) Untersuchungen über das *ätherische Oel von Salvia officinalis* fortgesetzt. Eine neuerlich verarbeitete Portion des Oeles lieferte wenig von einem bei 152 bis 156° siedenden Terpen der Formel $C_{10}H_{16}$, dem etwas Cymol beigemengt war; spec. Gewicht bei 15° 0,8435; specifisches Refractionsvermögen 0,546 für D; specifisches Drehungsvermögen + 12,4°. Eine gröfsere Menge des Destillats zeigte den Siedepunkt 162 bis 167°, die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ (enthielt auch etwas Cymol), das spec. Gewicht 0,8653, spec. Refractionsvermögen 0,538, spec. Drehungsvermögen + 13,4. Es sind also gegenüber den aus dem früher verarbeiteten Oele gewonnenen Producten bedeutende physikalische Unterschiede vorhanden. Das bei 162 bis 167° siedende

(1) Ber. 1878, 449. — (2) Chem. Soc. J. 1878, **1**, 292; Chem. News **37**, 211; Pharm. J. Trans. [3] **8**, 191. — (3) JB. f. 1877, 957.

Product lieferte bei Behandlung mit Chromsäure etwas Terephtalsäure und Essigsäure, beim Behandeln mit Salpetersäure Oxalsäure. Durch Einwirkung von Brom und nachherige Destillation entsteht *Cymol*; Salzsäure erzeugt aus dem Terpen keine starre Verbindung. Aus einem ganz reinen, durch Destillation aus Salbeiblättern gewonnenen Oele wurde das zwischen 197 und 203° siedende *Salviol* abgeschieden; dessen spec. Refractionsvermögen wurde 0,495, dessen spec. Drehungsvermögen + 16,19 gefunden. Verdünnte Salpetersäure erzeugte aus dem Salviol etwas Oxalsäure und eine bei 174° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$. Salzsäure übte keine bemerkenswerthe Wirkung auf Salviol; durch Behandlung mit Brom und darauffolgende Destillation wurde eine Flüssigkeit erhalten, aus der sich Krystalle eines Körpers von der Zusammensetzung des Camphers abschieden. Durch Destillation des Salviols mit Phosphorpentoxyd entstand Cymol. Die bei 264 bis 271° siedende Fraction des Salbeiöls ist dicklich, dunkel smaragdgrün, zeigt die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$ und das spec. Gewicht 0,9137 bei 12°. Chromsäure erzeugt aus dieser Fraction Essigsäure, Kohlensäure und eine harzige Masse; Schwefelsäure, sowie Brom liefern keine für die Untersuchung geeigneten Producte.

N. A. Kuhn (1) giebt an, dafs das *Zimmtblätteröl* anfangs nach Muscatnufs, hinterher nach Gewürznelken rieche und einen scharfen Geschmack besitze. Durch entsprechende Reactionen hat Er in dem Oele Zimmtsäure und Eugensäure nachgewiesen.

E. Buri (2) hat einige Versuche mit dem *ätherischen Oele* von *Thymus Serpyllum* angestellt. Das Oel ist linksdrehend, fängt bei 180° an zu sieden, der Siedepunkt steigt allmählich. Bei 350° geht noch grünlichgelbes dickflüssiges Oel über. Bei der Destillation tritt Essigsäure nebst einer Spur einer höheren Fettsäure auf. Durch Kalilauge lassen sich aus dem Oel zwei

(1) Pharm. J. Trans. [3] 7, 618. — (2) Arch. Pharm. [3] 12, 485.

phenolartige Körper ausziehen, der eine ist farblos und kommt in gröfserer Menge vor, der andere ist gelb, ist nur spurenweise vorhanden und färbt sich mit Eisenchlorid bräunlich-violett. Der farblose, phenolartige Körper ist stark lichtbrechend, von thymianähnlichem Geruche, erstarrt bei — 10° nicht, giebt beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine Sulfonsäure, deren Kalisalz amorph ist; die Salze dieser Sulfonsäure werden mit Eisenchlorid intensiv blau. Dieses Phenol des Oeles von Thymus Serpyllum hat manche Aehnlichkeit mit dem Thymol, unterscheidet sich aber doch von dem letzteren in einigen Punkten.

G. Martin (1) erhielt durch Destillation einer *japanischen Zimmtrinde* mit Wasserdämpfen ein *Zimmtöl*, das sich in seinem Verhalten von den bekannten Zimmtölsorten unterscheidet; es riecht nach Zimmtöl und Campher, wird durch concentrirte Schwefelsäure zuerst violett, dann indigoblau, prachtvoll grün und endlich braun gefärbt. Concentrirte Salpetersäure bildet mit dem Oele keine Krystallnadeln von Nitrobenzoësäure, sondern die Masse erstarrt wachsartig und wird beim Erwärmen wieder ölig. Durch Behandlung des Oeles mit festem Aetznatron verliert es den Zimmtölgeruch und es tritt reiner Camphergeruch auf; beim Behandeln mit Kaliumpermanganatlösung tritt Geruch nach Bittermandelöl auf.

M. Fileti (2) gelangt auf Grund von Experimenten zu der Ansicht, dafs in dem *Bittermandelöl* und *Kirschlorbeeröl* eine Verbindung des *Benzaldehyds* mit der *Blausäure* enthalten ist, die einem Nitril der *Mandelsäure* entspricht. Diese Oele liefern nämlich beim Behandeln mit nascirendem Wasserstoff, beim Behandeln mit Chlor und endlich beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure ganz andere Producte, als diejenigen sind, welche man erhält, wenn man die genannten Reagentien auf Gemische von Benzaldehyd und Blausäure wirken läfst.

G. F. H. Markoe (3) hat das *flüchtige Oel der Blätter*

(1) Arch. Pharm. [3] **12**, 337. — (2) Gazz. chim. ital. **8**, 446. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **8**, 1005.

von Myrcia acris dargestellt. Beim Destilliren der Blätter mit Dampf geht zuerst ein Oel über, das specifisch leichter als Wasser ist, dann kommt ein Oel, das im Wasser untersinkt. Das frisch destillirte Oel ist farblos, an der Luft färbt es sich allmählich braun. Das specifisch leichtere Oel scheint ein Terpen zu sein; das specifisch schwerere Oel löst sich in Kalilauge, die Lösung gesteht nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei.

E. Hirschsohn (1) hat Seine (2) Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Reagentien gegen die wichtigeren *Harze, Gummiharze und Balsame* fortgesetzt.

J. Morel (3) liefert eine Zusammenstellung über botanische Abstammung, Gewinnung, Eigenschaften, chemische Zusammensetzung und Verwendung der *Coniferenharze* und ihrer Producte. Er behandelt : *Strafsburger Terpentin*, *Canadabalsam*, *gemeinen Terpentin*, *venetianischen Terpentin*, *Terpentin von Pinus Pumilio*, *Terpentin von Pinus Cembra*, *Terpentin von Pinus Halepensis*, *Tannenharz*, *Galipot*, *Schusterpech*, *Holztheer*, *Oleum Cadinum*, *Terpentinöl*, *Wachholderbeeröl*, *Sadebaumöl*, *Oel von Juniperus Virginiana*, *Colophonium* und *Sandarac*.

G. Goldschmiedt (4) erhielt beim Schmelzen von einem aus Marokko stammenden *Ammoniakgummiharze* mit Aetzkali nebst Resorcin eine kleine Menge einer durch essigs. Blei fällbaren Substanz, welche durch Eisenchlorid prachtvoll roth gefärbt wird. Gewöhnliches Ammoniakgummi liefert diesen letzteren Körper nicht.

E. Buri (5) erhielt aus den weingeistigen Mutterlaugen, welche bei der Darstellung des Amyrins resultiren, durch Eindampfen ein braunes amorphes Harz, aus welchem sich eine krystallisirte Säure, die *Elemisäure* darstellen liefs; dieselbe bildet kleine glänzende Krystalle, schmilzt bei 215°, ist in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol, Amylalkohol leicht löslich; sie ist linksdrehend. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel :

(1) Arch. Pharm. [3] **13**, 289, 514. — (2) JB. f. 1877, 960. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 21, 81, 281, 342, 542, 725, 886, 981, 1024. — (4) Ber. 1879, 850. — (5) Arch. Pharm. [3] **13**, 385.

$C_{35}H_{56}O_4$. Von Salzen wurden das Kalisalz und das Silbersalz untersucht, welchen die respectiven Formeln zukommen: $C_{35}H_{55}KO_4 + 18 H_2O$, $C_{35}H_{55}AgO_4$. In dem oben erwähnten braunen Harze finden sich neben der Elemisäure noch amorphe Harze, von denen ein Theil saurer, ein anderer Theil indifferenter Natur ist.

G. Ciamician (1) erhielt durch Behandlung von *Elemiharz* mit Zinkstaub bei hoher Temperatur: Toluol, Meta- und Paraäthylmethylbenzol und Aethylnaphtalin.

C. Etti (2) erhielt aus dem malabrischen *Kinogummi* eine farblose, in Prismen krystallisirende Substanz, die Er *Kinoïn* nennt; dasselbe ist nach der Formel $C_{14}H_{12}O_6$ zusammengesetzt, verliert bei 120 bis 130° Wasser und geht in *Kinoroth* $C_{28}H_{22}O_{11}$ über; das Kinoroth verliert bei 160 bis 170° abermals Wasser und verwandelt sich dadurch in einen Körper von der Zusammensetzung $C_{28}H_{20}O_{10}$. Das Kinoroth, so wie das aus demselben entstehende Anhydrid fällen Leim, während Kinoïn mit Leimlösung keinen Niederschlag giebt. Etti hält auf Grund einiger mit dem Kinoïn ausgeführter Reactionen dasselbe für Gallussäure-Brenzcatechinmethyläther. Bei der trockenen Destillation des Kinoroths entsteht hauptsächlich Phenol neben Brenzcatechin und in geringer Menge ein ätherartiger Körper (Anisol, Guajakol).

P. N. Arata (3) untersuchte das *Harz von Quebracho colorado (Loxopterigium Lorentii*, Griesebach). Dasselbe sammelt sich als eingedickter Saft in den Rissen und Höhlungen des Baumes an, dasselbe ist rubinroth, leicht pulverisirbar, giebt ein ziegelrothes Pulver; es ist geruchlos, besitzt einen schwach adstringirenden Geschmack und ein spec. Gewicht von 1,3756; in Alkohol, Aceton, Essigäther ist es leicht löslich, in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Terpentinöl unlöslich, kochendes Wasser löst es vollständig und scheidet es beim Ab-

(1) Ber. 1878, 1844. — (2) Ber. 1878, 1879. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 9, 531.

kühlen zum Theil aus. Die alkoholische Lösung des Harzes zeigt ein Absorptionsspectrum. Bei der trockenen Destillation giebt das Quebrachoharz zwischen 100 und 120° ein beim Erkalten flüssig bleibendes und zwischen 240 und 245° ein beim Erkalten erstarrendes Destillat von Brenzcatechin. Beim Behandeln mit Salpetersäure liefert das Harz Oxalsäure und Pikrinsäure, beim Schmelzen mit Aetzkali Pyrocatechusäure und Phloroglucin; es dürfte demnach in dem Harze Catechin enthalten sein.

Thierchemie.

W. Marcet(1) hat Untersuchungen über den *Respirationsprocefs* in bedeutenden Höhen angestellt.

R. Pott (2) hat die Resultate von Untersuchungen über die *chemischen Veränderungen im Hühnerei während der Bebrütung* veröffentlicht.

A. Takács (3) hat durch entsprechende Versuche die Frage zu lösen versucht, ob die Umwandlungsprocesse in den Geweben auch dann noch fortdauern, wenn aller Sauerstoff aus dem Blute entfernt ist. In einer Versuchsreihe wurde nach Unterbindung der Arteria cruralis der eine Hinterlauf eines Kaninchens rasch abgeschnitten, der zweite erst nach 15 Minuten, in beiden werden in entsprechender Weise Glycogen, Zucker, Milchsäure und Fettsäuren quantitativ bestimmt. Die Mengen dieser Stoffe sind in dem zuerst abgeschnittenen Schenkel gröfser, als in dem nach 15 Minuten abgetrennten. In einer zweiten Versuchsreihe wurde wieder ein Schenkel amputirt, dann das Thier mit Schwefelwasserstoff vergiftet; nach 25 bis 30 Secunden langem Einathmen war das Thier todt; der zweite Schenkel

(1) Lond. R. Soc. Proc. 27, 293. — (2) Landw. Vers.-Stat. 23, 203. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 372.

wurde erst 10 Minuten nach dem Tode abgetrennt. Die Untersuchung ergab diefsmal nur minimale Differenzen im Gehalte an den genannten Bestandtheilen für beide Schenkel. Endlich wurde einem Thiere ein Schenkel abgetrennt, nach 15 Minuten wurde es mit Schwefelwasserstoff vergiftet und nun der zweite Schenkel amputirt. Die Resultate der Analyse stimmen mit denen der ersten Versuchsreihe. Daraus geht hervor, dafs die Entziehung des *Sauerstoffs* im *Blute* die chemischen Umsetzungen in den Muskeln aufhebt. Ein Versuch bezüglich des Verhaltens des Glycogens in den Muskeln lehrte, dafs dasselbe nach dem Tode rasch (nach 30 Minuten) verschwindet. Takács fafst die Ergebnisse, wie folgt, zusammen : 1. Unter den in den Muskeln gebildeten oder ihnen zugeführten Stoffen werden nicht nur das Glycogen, sondern auch Zucker, Milchsäure und Fettsäuren in Folge Aufhörung der Blutcirculation und gesteigerter Muskelcontraction vermindert. 2. Die Entziehung des Sauerstoffs im Blute hebt die Oxydation in den Geweben auf. 3. Das Glycogen in den Muskeln nimmt nach dem Tode rasch ab, Milchsäure und Fettsäuren werden dabei vermehrt. 4. Der Hauptsitz für die Oxydationsprocesse ist in den Geweben.

J. A. Wanklyn und W. J. Cooper (1) empfehlen zur *Bestimmung der Verbrennungswärme der Nahrungsmittel* eine Methode, nach welcher mit Kaliumpermanganat vollständig oxydirt wird und aus der verbrauchten Menge desselben der als Mafs für die Verbrennungswärme dienende Sauerstoff berechnet wird.

E. Wolff, W. Funke, C. Kreuzhage und O. Kellner (2) beschreiben die Resultate von *Pferdefütterungsversuchen*, welche Sie auf der landwirthschaftlichen Versuchsstation zu Hohenheim ausgeführt haben.

E. Wildt (3) hat Studien über die Vorgänge bei der *Verdauung des Schafes* angestellt, aus denen sich ergiebt, dafs

(1) Chem. News **38**, 134. — (2) Landw. Vers.-Stat. **20**, 125; **21**, 19. — (3) Landw. Vers.-Stat. **22**, 54.

durch den Verdauungsprocefs ein sehr bedeutender intermediärer Stoffwechsel bedingt wird.

E. Wolff, W. Funke und O. Kellner (1) haben *Untersuchungen über die Zusammensetzung und Verdaulichkeit* der sorgfältig getrockneten und der auf dem Felde in Dürrheu umgewandelten *Luzerne* angestellt.

H. Weiske und Th. Mehlis (2) haben durch Fütterungsversuche mit frischen Blättern von Leontodon Taraxacum und mit frischem Equisetum arvense dargethan, dafs im Verdauungsapparate der *Gänse Rohfaser* nicht zur Verdauung gelangt.

J. Lehmann (3) hat Versuche über den *Einflufs der Nahrung auf die Knochenbildung* angestellt und nachgewiesen, dafs bei jungen Thieren eine an Phosphaten ungenügende Nahrung nicht allein die Ausbildung des Skelets, sondern auch die der einzelnen Theile desselben wesentlich beeinflufst. Bei einem jungen Schwein, welches 126 Tage lang nur mit Kartoffeln gefüttert wurde, war Rhachitis die Folge. Bei anderen Schweinen von demselben Wurfe, welche Kartoffeln, ausgelaugtes Fleischmehl und aufserdem noch Phosphate gleich lange Zeit erhalten hatten, waren die Skelette normal ausgebildet; doch ergaben sich auch bei diesen Thieren Unterschiede nach der Art der zugesetzten Phosphate; zwei mit phosphors. Kalium gefütterte Thiere hatten porösere und specifisch leichtere Knochen, als die mit diesem Salze in Verbindung mit phosphors. und kohlens. Kalk gefütterten Schweine.

E. de Cyon (4) hat durch Fütterungsversuche die *physiologische Wirkung des Borax* studirt. Er fand 1. dafs der Borax bis zu 12 g täglich dem Fleische zugesetzt werden kann, ohne eine Störung in der allgemeinen Ernährung zu veranlassen; 2. dafs der Borax, dem Kochsalze der Nahrung substituirt, die Assimilationsfähigkeit für Fleisch bedeutend erhöht und, wenn ausschliefslich Albuminatnahrung verwendet wird, eine bedeu-

(1) Landw. Vers.-Stat. **21**, 425. — (2) Landw. Vers.-Stat. **21**, 411. — (3) Chem. Centr. 1878, 495; Landw. Vers.-Stat. **22**, 58. — (4) Compt. rend. **87**, 845.

tende Zunahme des Körpergewichts bewirkt. Der Borax kann demnach anstandslos zum *Conserviren* des *Fleisches* verwendet werden.

E. Johanson (1) empfiehlt auf Grundlage einschlägiger Versuche zum *Conserviren von thierischen Substanzen* auf Reisen u. s. w. Lösungen von kohlens. Kalium, schwefels. Kalium, Chlorkalium, eine Lösung aus einem Gemenge von 10 Thl. Alaun und 1 Thl. Salpeter, von Chlornatrium, von salpeters. Natron, schwefels. Thonerde, Zinksulfat, Quecksilberchlorid, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

M. Jaffé (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *synthetische Vorgänge im Thierkörper* fortgesetzt und auf das *Orthonitrotoluol* ausgedehnt. Dieses, an Hunde verfüttert, wirkt giftig, doch geht die Wirkung nach kleinen Dosen bald vorüber und die Thiere gewöhnen sich daran. Ein Theil des Orthonitrotoluols (etwa 10 Proc.) erscheint im Harn als *Orthonitrobenzoësäure*, Nitrohippursäure entsteht nicht; das Hauptumwandlungsproduct ist eine Verbindung von der Formel $C_{14}H_{19}N_2O_{10} + 2^1/_2 H_2O$. Diese Substanz krystallisirt in farblosen seideglänzenden Nadeln, ist in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol leichter löslich, in Aether unlöslich; sie schmilzt bei 148 bis 149°, reagirt sauer, zeigt starke linksseitige Drehung, reducirt alkalische Kupferoxydlösung, ebenso Wismuthoxydlösung und Silberlösung; mit Hefe versetzt geht sie nicht in Gährung über; sie ist eine Verbindung von Harnstoff mit einer Säure von der Zusammensetzung $C_{13}H_{15}NO_9$, die Jaffé *Uronitrotoluolsäure* nennt. Diese Säure ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, sie zeigt linksseitige Circumpolarisation und reducirt alkalische Kupferoxydlösung. Spaltungsversuche durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure haben bis jetzt als ein Spaltungsproduct der Uronitrotoluolsäure den *Orthonitrobenzylalkohol*, $C_7H_7NO_3$, geliefert. Nach den bisherigen Versuchen

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1878, 518. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 47. — (3) JB. f. 1874, 935.

läfst sich über das zweite Spaltungsproduct vorläufig nur Folgendes sagen : 1. Es hat wahrscheinlich den Charakter einer Säure; 2. es reducirt alkalische Kupferoxydlösung; 3. es ist linksdrehend; 4. mit Hefe versetzt geht es keine Gährung ein. Vielleicht ist die Uronitrotoluolsäure eine ätherartige Verbindung des Nitrobenzylalkohols mit einer Säure von der Zusammensetzung : $C_6H_{10}O_7$

$$C_{13}H_{15}NO_9 + H_2O = C_7H_7NO_3 + C_6H_{10}O_7.$$

Jaffé bespricht noch mehrere Angaben der letzten Zeit über das Vorkommen von reducirenden und drehenden Substanzen im Harne von Thieren theils im normalen Zustande, theils nach Fütterung mit verschiedenen Substanzen.

A. Christiani (1) hat das *Verhalten von Phenol, Indol und Benzol im Thierkörper* untersucht; Er hat folgendes festgestellt. Die Hühner können bei Fleischfütterung Phenolschwefelsäure bilden. Die mit Phenol von der Haut aus vergifteten Hühner scheiden dieses, wie die Säuger, als Phenolschwefelsäure aus. Das Huhn besitzt, wie die Säuger, die Fähigkeit, in den Magen gebrachtes Indol in Indican überzuführen. Benzol, welches Hühnern mit der Nahrung eingegeben wird, findet sich in den Entleerungen als Phenolschwefelsäure. — Der Froschharn enthält normal geringe Spuren gepaarter Schwefelsäuren, zeigt aber keine Indicanreaction. — Phenol sowie Indol werden aus wässerigen Lösungen von der Haut des Frosches aufgenommen und es treten dann je nach der Concentration Vergiftungserscheinungen verschiedener Intensität und wenn von den Giften genügend aufgesaugt wurde auch der Tod ein. Phenol und Indol werden von den Fröschen wie von den Säugern in Form gepaarter Schwefelsäuren ausgeschieden. Wird dem Aufenthaltswasser der Frösche Benzol zugesetzt, so erfolgen Vergiftungserscheinungen, die Thiere erholen sich aber bald und es läfst sich in dem Aufenthaltswasser kein Phenol und keine gepaarte Schwefelsäure nachweisen. Vergleichende Versuche

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 273.

lehrten, dafs Kaninchen gegen Phenol weniger empfindlich sind, als Frösche und dafs nach Einverleibung von Phenol das Kaninchen nicht unerheblich mehr gepaarte Schwefelsäure bildet, als der Frosch. Das Natriumsulfat kann für Frösche nicht als Gegengift bei Phenolvergiftungen angesehen werden, woran wohl die geringe Intensität des Stoffwechsels dieser Thiere schuld ist.

A. Christiani und E. Baumann (1) haben Versuche angestellt, um den *Ort der Bildung der Phenolschwefelsäure im Thierkörper* (2) zu ermitteln. Sie untersuchten Blut von Hunden, die mit Carbolsäure vergiftet waren, ferner Blut von Hunden, die nach Unterbindung der Uretheren mit Phenol vergiftet waren und endlich Blut von Hunden, die nach Unterbindung der Nierenarterien und -venen mit Phenol vergiftet waren; auch die Nieren wurden im letzten Falle untersucht. Aus den Versuchen geht hervor, dafs der ausschliefsliche Ort der Bildung der Phenolschwefelsäure im Thierkörper die Niere nicht ist. Da nach Unterbindung der Uretheren bei Phenolvergiftung die Phenolschwefelsäure sich im Blute nicht anhäuft, so ist wahrscheinlich die Niere bei der Bildung der Phenolschwefelsäure gar nicht mehr betheiligt. Blut, dem Phenol und schwefels. Natrium zugesetzt ist, bildet beim Durchleiten durch eine Kalbsniere keine Phenolschwefelsäure. Die Anhäufung der Phenolschwefelsäure in den Nieren nach Unterbindung der Uretheren beweist nur, dafs die Nieren die im Blute vorhandene Phenolschwefelsäure rasch aufzunehmen und durch den Harn auszuscheiden vermögen. Bei allen Versuchen konnte keine erhebliche Anhäufung von Phenolschwefelsäure im Blute constatirt werden, auch nicht nach Unterbindung der Uretheren oder der Nierengefäfse.

E. Tauber (3) hat Versuche über das *Verhalten des Phenols im thierischen Organismus* angestellt. Er zeigt zunächst,

(1) Zeitschr. physiol. Chem. **2**, 350. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 973. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. **2**, 366; vgl. JB. f. 1877, 971 f.

indem Er gewogene Phenolmengen an Hunde verfüttert, dann Harn und Koth derselben auf Phenol quantitativ untersucht, dafs nicht alles eingeführte Phenol ausgeschieden wird und Er schliefst daraus, dafs ein Theil desselben im Organismus oxydirt wird und da Er bei der Untersuchung des Harnes nur eine sehr geringe Menge Oxalsäure fand, so nimmt Er an, dafs die Oxydation bis zur Kohlensäure gegangen ist.

F. Schaffer (1) hat durch Versuche an Hunden ermittelt, dafs denselben mit dem Futter einverleibtes *Phenol* nur ungefähr 60 Proc. durch den Harn in Form gepaarter Schwefelsäure ausgeschieden werden; der Koth enthält keine Phenolschwefelsäure. Aus dem Reste wird nicht etwa Oxalsäure gebildet, wie man vermuthen könnte, sondern irgend eine aromatische Substanz, deren Natur noch zu erforschen ist und die als gepaarte Schwefelsäure ausgeschieden wird.

L. Brieger (2) hat Untersuchungen über die *Phenolausscheidung* durch den Harn bei Krankheiten und nach Tyrosingebrauch ausgeführt. Die Abweichungen von der normalen Phenolmenge sind bei gewissen Krankheitsgruppen so bedeutend, dafs die verminderte respective vermehrte Phenolausscheidung bei diesen Krankheiten als eine sicher ermittelte Thatsache anzusehen ist. Obstipationen bewirken nur bei längerer Dauer, jedoch nicht immer, constant vermehrte Phenolausscheidung in nicht sehr hohem Grade. Nach der Einnahme von Tyrosin erscheint die Ausscheidung von Phenol, sowie der gepaarten Schwefelsäuren vermehrt. Beim Waschen der Salze der gepaarten Schwefelsäuren mit Alkohol trat immer ein blauer Farbstoff auf, der nicht näher untersucht wurde. Unverändertes Tyrosin war weder im Harn, noch in der Fäces zu finden.

C. Preufse (3) hat gefunden, dafs *Protocatechusäure* bei der *Fäulnifs mit Pankreas* in Brenzcatechin und Kohlensäure zerfällt; ein Aufgufs der Blätter von *Ampelopsis hederacea*

(1) J. pr. Chem. [2] **19**, 282; vgl. JB. f. 1877, 971 f. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. **3**, 241. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. **3**, 329.

lieferte bei der Pankreasfäulnifs Brenzcatechin. Fütterungsversuche mit Protocatechusäure ergaben, dafs ein Theil derselben unverändert durch den Harn ausgeschieden wird, dafs ein Theil in Form einer Aetherschwefelsäure in den Harn übergeht und dafs ein Theil in Kohlensäure und Brenzcatechin gespalten wird, welches letztere als Aetherschwefelsäure im Harn erscheint. Eine der Hippursäure analoge Verbindung entsteht aus der Protocatechusäure nicht. Dafs zur *Entstehung des Brenzcatechins im Thierkörper* solche pflanzliche Nahrungsmittel das Material liefern, welche selbst kein fertiges Brenzcatechin enthalten, geht daraus hervor, dafs der Harn eines Kaninchens, der bei Milchnahrung frei von Brenzcatechin blieb, nach Einführung eines Anfgusses der Blätter von Ampelopsis hederacea Brenzcatechin enthielt; dasselbe Resultat wurde nach Darreichung von Gras und Heu bei dem Kaninchen erzielt.

M. Nencki (1) hatte vermuthet, dafs durch *Oxydation des Acetophenons im Thierkörper* Benzoylcarbonsäure entstehen werde; der Versuch hat diese Voraussetzung nicht bestätigt, indem das Acetophenon im Organismus zu Kohlensäure und Benzoësäure oxydirt wird, welche letztere als Hippursäure austritt.

J. Munk (2) hat durch geeignete Fütterungsversuche an Hunden nachgewiesen, dafs in dem Organismus des Hundes von dem Stickstoff des mit der Nahrung aufgenommenen *Salmiaks* zum Mindesten über die Hälfte in *Harnstoff* übergeht.

E. Salkowski (3) unterwirft die Versuche von Feder (4) über *das Verhalten des Salmiaks im thierischen Organismus* einer eingehenden Kritik, besonders auch dessen Methode der *Chlorbestimmung* im salmiakhaltigen Harn, deren Resultate Feder zum Nachweis für die unveränderte Ausscheidung des Salmiaks herangezogen hatte. Salkowski zeigt, dafs bei salmiakhaltigen Harnen behufs der Chlorbestimmung kohlens.

(1) J. pr. Chem. [2] **18**, 288. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. **2**, 29. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. **2**, 386. — (4) JB. f. 1876, 920; Zeitschr. Biolog. **13**, 256; **14**, 161.

Natron vor dem Einäschern zugesetzt werden mufs. Schliefslich spricht Salkowski die Ansicht aus, dafs die Annahme des Ueberganges von Ammoniak in Harnstoff die beobachteten Erscheinungen am besten erklärt.

W. Schröder (1) schliefst aus einer Reihe von Versuchen, dafs das *Ammoniak*, wenn es gebunden an Kohlensäure oder an Säuren, die im Kreislauf leicht zu Kohlensäure und Wasser verbrennen, in den Organismus des *Huhnes* per os eingeführt wird, zum gröfsten Theil eine *Umwandlung in Harnsäure* erleidet.

G. Salomon (2) ist bei einer Untersuchung über *Verbreitung und Entstehung von Hypoxanthin und Milchsäure im thierischen Organismus* zu folgenden Resultaten gelangt : 1) Das Hypoxanthin ist ein normaler Beståndtheil des menschlichen Knochenmarks und verschiedener drüsiger Organe. 2) Das Hypoxanthin ist ein normaler Bestandtheil des Leichenblutes von Menschen und Hunden. 3) Das Vorkommen von Hypoxanthin im Leichenblut und in den Organen von Leukämischen gestattet mithin keinen Schlufs auf eine diesen Kranken eigenthümliche Aenderung des Stoffwechsels. 4) Das Hypoxanthin findet sich mit seltenen Ausnahmen nur im Leichenblute. Sein Fehlen im Aderlafsblut beruht vermuthlich darauf, dafs während des Lebens der eben gebildete Körper rasch weiter oxydirt wird. Das Gleiche gilt vom Xanthin. 5) Die Milchsäure ist ein nahezu constanter Bestandtheil des menschlichen Leichenblutes, ihr Vorkommen im Leichenblute von Leukämischen daher ohne pathognostische Bedeutung. 6) Die Michsäure fehlt, ähnlich wie das Hypoxanthin und muthmafslich aus demselben Grunde in der Mehrzahl der Fälle im Aderlafsblut. 7) Die Milchsäure des Leichenblutes ist höchst wahrscheinlich zum Theile von einer Zersetzung der Kohlehydrate des Blutes herzuleiten. 8) Hypoxanthin und Xanthin können aufserhalb des

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 228. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 65.

Thierkörpers durch Pankreasverdauung und Fäulnifs aus Fibrin dargestellt werden.

E. Salkowski (1) fand unter den Producten der *Pankreasverdauung (resp. Fäulnifs)*, indem Er Fleisch und Wolle verwendete, einen flüchtigen Körper, der mit reiner Salpetersäure versetzt eine klare purpurrothe Flüssigkeit liefert; ferner geringe Mengen von *Phenylessigsäure.*

Musculus und von Mering (2) haben die *Umwandlung von Stärke und Glycogen durch Diastase, Speichel, Pankreas- und Leberferment* untersucht und gefunden : 1) Amylum wie Glycogen werden durch Diastase, Speichel und Pankreasferment in Achroodextrin, welches alkalische Kupferlösung reducirt und in Maltose gespalten; gleichzeitig tritt Traubenzucker in geringer Menge auf. 2) Nach verschiedener Ernährung (Kohlenhydraten und Albuminaten) giebt es in der Leber nur ein Glycogen. 3) In der todtenstarren Leber findet sich Maltose und Traubenzucker.

P. Picard (3) hat die *Harnstoffmengen* in verschiedenen *Organen* bestimmt. Er fand bei einem Hunde, dem die Organe 18 bis 20 Stunden nach der letzten Mahlzeit entnommen waren :

für 1000 g Muskel	. . .	2,47 g Harnstoff.
„ „ „ Gehirn	. . .	1,10 „ „
„ „ „ Leber	. . .	0,48 „ „

Bei zwei Hunden, die während der vollen Verdauung getödtet waren, wurde gefunden :

	I.	II.
für 1000 g Muskel	3,7	2,55 g Harnstoff.
„ „ „ Gehirn	1,5	1,30 „ „
„ „ „ Leber	1,2	1,36 „ „

Diese Organe enthalten im letzteren Falle mehr Harnstoff, als ein gleiches Gewicht Blut und es scheint demnach während der Verdauung im Muskel, Gehirn und in der Leber Harnstoff gebildet zu werden.

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 420. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 403. — (3) Compt. rend. 87, 533.

Derselbe (1) hat Seine (2) Untersuchungen über den Gehalt der verschiedenen Organe an *Harnstoff* fortgesetzt. Er fand in der *Niere* mehr Harnstoff während der Secretion, als sonst, offenbar deshalb, weil im ersten Falle die Harncanälchen von Harn erfüllt sind. In der Flüssigkeit des Ductus thoracicus ist ungefähr so viel Harnstoff während der Verdauung enthalten, wie in dem Blute. In den *Muskeln* des *Kaninchens* fanden sich 0,3 bis 0,31 Proc. Harnstoff, in der Leber 0,03 bis 0,05 Proc. Wenn einem Hunde die Nerven, welche die Arteria hepatica umgeben, durchschnitten werden, so findet man zumeist den Harnstoffgehalt des Blutes etwas geringer, als unter normalen Verhältnissen.

Derselbe (3) fand in der *Milz* einen Eiweißkörper aus der Gruppe der *Globuline*.

Ch. Richet (4) hat Seine (5) Untersuchungen über die *Magensaftsäure* fortgesetzt. Er wählte dießmal den *Magensaft der Fische*. Dieser ist schleimig, zähflüssig, sehr sauer, 1000 Thl. enthalten bis zu 15 Thl. freie Säure (auf HCl berechnet). Die in diesem Magensaft enthaltenen Metalle reichen nicht hin, um alles Chlor zu binden. Das nicht an Metalle gebundene Chlor ist als Salzsäure vorhanden, welche aber wenigstens zum Theile mit Tyrosin, Leucin und ähnlichen Substanzen in Verbindung ist.

P. Bert (6) stellt nach neuen Experimenten über die Form, in der die *Kohlensäure* im *Blute* und in den *Geweben* sich findet, folgende Sätze auf : 1) Der Austritt der Kohlensäure während der Athmung erfordert eine Dissociation der doppeltkohlensauren Salze des Blutes. 2) Diese Salze sind weder im arteriellen, noch im venösen Blute, noch in den Geweben gesättigt. 3) Das Leben der anatomischen Elemente kann nur bestehen, wenn die Kohlensäure gebunden ist. Sobald die Alkalien gesättigt sind und das Gas, welches im Ueberschusse vorhanden, einfach

(1) Compt. rend. 87, 998. — (2) JB. f. 1876, 926. — (3) Compt. rend. 87, 606. — (4) Compt. rend. 86, 676. — (5) JB. f. 1877, 985. — (6) Compt. rend. 87, 628.

absorbirt ist, tritt rasch der Tod ein. Dieser letzte Punkt ist von Bert schon früher für den Sauerstoff gefunden worden.

Setschenoff (1) hat eine Untersuchung ausgeführt über diejenigen Körper, welche die *Kohlensäureabsorption im Blutserum* bedingen. Zunächst prüfte Er die Ansicht von Sertoli (2), nach welcher alle im Serum enthaltene Kohlensäure an Mineralbasen gebunden ist, während das durch Phosphorsäure und Kohlensäure nicht gebundene Alkali mit den Eiweifskörpern verbunden ist, denen Sertoli einen scharf ausgeprägten sauren Charakter zuschreibt. Wäre das letztere in der That der Fall, so würden alle Fragen über den Zustand der Kohlensäure im Serum sowie über deren Fähigkeit, aus dem flüssigen Theile des Blutes in die Lunge zu diffundiren, sowie auch die Abhängigkeit der Gröfse der chemischen Absorption vom Drucke, eine äufserst einfache Erklärung finden. Man braucht nämlich nur anzunehmen, dafs die Kohlensäureabsorption von Seite des Plasmas in einer Zersetzung der alkalischen Albuminate vermittelst dieses Gases besteht, welche desto mehr von der vollkommenen Erschöpfung (bei der die gesammte Quantität des im Albuminate enthaltenen Alkalis sich in Dicarbonat verwandeln würde) entfernt, je geringer die Spannung der zersetzenden Kohlensäure ist. Setschenoff liefs Kohlensäure von einer Mischung von NaOH und dialysirtem Eieralbumin, ferner von Serumcaseïn (Paraglobulin mit Na_2CO_3) absorbiren. Wäre Sertoli's Meinung richtig, so könnte in keinem Falle die Quantität der chemisch absorbirten Kohlensäure der Reaction der Dicarbonatlösung entsprechen, während die Resultate thatsächlich dieser Reaction entsprechen. Aufserdem kochte Setschenoff eine Mischung von Paraglobulin mit CO_3NaH im Vacuum und theilte die Flüssigkeit in zwei Theile; obgleich die eine Hälfte unter geringerem, die andere unter gröfserem Drucke mit Kohlensäure gesättigt wurde, war keine Verschiedenheit in der chemischen Absorption wahrnehmbar. Auch aus einem Vergleich der Ex-

(1) Ber. 1878, 417; Bull. soc. chim. [2] 29, 370. — (2) Hoppe-Seyler, medic.-chem. Unters. S. 350.

perimente mit Mischungen aus Dicarbonaten und Paraglobulin mit Versuchen der Kohlensäureabsorption der unter gleichen Bedingungen, wie die erwähnten Mischungen, im Vacuum ausgekochten reinen Dicarbonatlösung, hat sich gezeigt, dafs Serumcaseïn nicht im mindesten die Zersetzbarkeit der Dicarbonate im Vacuum begünstigt. Dieses Experiment hat Setschenoff mit einer aus CO_3NaH und dialysirtem Paraglobulin bereiteten Mischung wiederholt, weil das aus Serum ausgefällte Paraglobulin stets etwas Alkali enthält und deshalb vorausgesetzt werden konnte, dafs die Unfähigkeit dieser Substanz, Dicarbonate zu zersetzen, von diesem Umstande bedingt wird. Jedoch auch dieser Versuch lieferte negative Resultate. Die Vermuthung Sertoli's wurde also nicht gerechtfertigt und es kann die Ursache, weshalb die chemische Absorbirbarkeit der Kohlensäure von Seiten des Serums vom Drucke abhängig ist, nicht den Eiweifsstoffen zugeschrieben werden. Diese Erscheinung wird nach weiteren Experimenten wenigstens zum Theile durch das Fett des Serums verursacht. Setschenoff nahm eine Lösung von Na_2CO_3, deren Concentration der chemischen Absorbirbarkeit des Serums entsprach, mischte 100 ccm derselben mit dem aus 100 ccm Serum erhaltenen ätherischen Extracte und veranstaltete zwei parallele Experimente mit der Absorption bei mittlerem und geringem Drucke. Die Gröfse der chemischen Absorbirbarkeit erwies sich hierbei abhängig vom Drucke. Diese Erscheinung interpretirt Setschenoff so: Wird das Serum vor der Absorption von Gasen befreit, so geht ein Theil des Dicarbonats in Na_2CO_3 über, welches die Fette verseift; bei darauffolgender Absorption von Kohlensäure verbindet sich diese nicht nur mit Carbonaten, sondern wirkt auch auf die Seifen. Setschenoff hält es für möglich, dafs ähnliche Resultate Mischungen von Na_2CO_3 mit dem im Serum vermuthlich enthaltenen Lecithin geben werden. Nur das Eine kann als festgestellt angesehen werden, dafs der flüssige Theil des Blutes in den natürlichen Verhältnissen weniger schwach gebundene Kohlensäure enthalten mufs, als das künstlich von Gasen befreite und erst dann mit Kohlensäure unter dem der Spannung

dieses Gases in den Capillaren des Körpers entsprechenden Drucke gesättigte Serum.

M r a t s c h k o w s k y (1) hat Untersuchungen über den Gehalt des *Blutserums der Grasfresser* an Na_2HPO_4 angestellt und speciell dazu das Serum vom Kalbs- und Schafsblute ausgewählt. Er verglich unter einander die Resultate quantitativer Phosphorsäurebestimmungen im Diffusate des Serums und in der Asche des Serums und fand Zahlen, welche so gering sind, daſs den Phosphaten eine merkliche Rolle in dem Abnehmen der Absorbirbarkeit der Kohlensäure vom Serum mit dem Drucke nicht zugeschrieben werden kann.

F. H o p p e - S e y l e r (2) theilt mit, daſs das aus dem Pferdeblut erhaltene *Oxyhämoglobin* durch wiederholtes Umkrystallisiren unter 0° sich leicht rein darstellen lasse; es scheinen von demselben zwei Arten von Krystallen zu existiren. Die Analysen von mehrfach umkrystallisirtem Oxyhämoglobin aus Pferdeblut ergaben im Mittel : 54,87 Proc. Kohlenstoff, 6,97 Proc. Wasserstoff, 17,31 Proc. Stickstoff, 0,65 Proc. Schwefel und 0,47 Proc. Eisen. — Zur Entscheidung der Frage, ob das *Methämoglobin* ein besonderer chemischer Körper, oder ein Gemenge von löslichem Albuminstoff und Hämatin, oder wie vielfach behauptet ein Hyperoxyd des Hämoglobins sei, wurde Folgendes ermittelt. Im Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt weicht das Methämoglobin vom Oxyhämoglobin nicht erkennbar ab. — Eine Lösung von viel Methämoglobin und etwas Oxyhämoglobin mehrere Stunden mit einem Wasserstoffstrom behandelt und dann mit sauerstofffreier Kalilauge versetzt, giebt Hämatin und Hämochromogen. Diesen Versuch hält H o p p e - S e y l e r nicht für entscheidend. — Wird eine frische reine Oxyhämoglobinlösung mit der Quecksilberpumpe von dem gröſsten Theile des locker gebundenen Sauerstoffs befreit und dann bei warmer Stubentemperatur stehen gelassen, so bildet sich Methämoglobin neben Hämoglobin. Sieht man das Methämo-

(1) Ber. 1878, 420. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 149.

globin als ein Hyperoxyd an, so mufs man die unwahrscheinliche Annahme machen, dafs ein Theil von noch nicht dissociirtem Oxyhämoglobin von dem andern sich den Sauerstoff aneignet. Wird eine verdünnte Lösung von Oxyhämoglobin mit Palladiumwasserstoff behandelt, so geht der ganze Farbstoff allmählich in Methämoglobin über, Hämoglobin entsteht dabei nicht. Der active Wasserstoff entzieht hier der Lösung offenbar Sauerstoff, bildet Wasser und der nun activ gemachte Sauerstoff verwandelt den Blutfarbstoff in Methämoglobin. Das Oxyhämoglobinmolekül liefert 1 Mol. Sauerstoff; diefs reicht zur Oxydation von 2 Atomen Wasserstoff und zur Umwandlung des Farbstoffs in Methämoglobin aus. Es kann also das Methämoglobin kein Hyperoxyd sein. — Durch Fäulnifs wird Methämoglobin in Hämoglobin umgewandelt und aus diesem läfst sich unter bestimmten Vorsichtsmafsregeln krystallisirtes Oxyhämoglobin erhalten; Coagula aus Blutfarbstoff zeigen diese Erscheinung nicht, wenn sie durch Zusatz gröfserer Säuremenge und Erhitzen auf 80° dargestellt sind. — Methämoglobin ist eine Verbindung, welche auch bei Abwesenheit von Sauerstoff durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien in Hämatin und einen Eiweifsstoff gepalten wird. Im Methämoglobin befindet sich das Eisen im Oxydzustand, im Hämochromogen, Hämoglobin und Oxyhämoglobin im Oxydulzustand. Bei der Spaltung von Oxyhämoglobin entsteht Hämochromogen, Sauerstoff und Eiweifsstoff. Hämochromogen ist, wie Eisenoxydul, Indigoweifs und andere Stoffe im Stande, das Sauerstoffmolekül zu zerlegen und sich selbst orydirend activen Sauerstoff zu bilden, welcher noch vorhandenes Oxyhämoglobin in Methämoglobin umwandeln kann. So ist es zu erklären, dafs sich bei der Coagulation von Oxyhämoglobinlösung neben Hämatin Methämoglobin bildet und dafs bei der Spaltung des Oxyhämoglobins fette Säuren, wie Ameisensäure und Buttersäure entstehen.

C. Liman (1) führt *Kohlenoxydhämoglobin* (2) in *Sauer-*

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 182. — (2) JB. f. 1876, 1044.

stoffhämoglobin über. Das *Blut* von Menschen, welche durch Einathmung von Kohlenoxyd vergiftet worden waren, wurde mit Wasser verdünnt, etwa eine halbe Stunde mit Luft geschüttelt und nach Zusatz von Schwefelammonium spectroskopisch untersucht. In Folge der Behandlungsweise hatte es das Verhalten des natürlichen Blutes wiedererlangt.

G. Hayem (1) hat mikroskopische Studien über die *Fibrinbildung im Blute* angestellt.

L. Fredericq (2) fand in dem flüssigen Theil des *Blutes von Octopus vulgaris* eine farblose, eiweifsartige Substanz, welche mit Sauerstoff eine wenig beständige, dunkelblau gefärbte Verbindung bildet; Er nennt sie *Hämocyanin*. Das Hämocyanin spielt bei der Respiration des Octopus dieselbe Rolle, wie das Hämoglobin bei den Vertebraten. Das arterielle Blut des Octopus ist dunkelblau, das venöse farblos. Das Hämocyanin scheint die einzige Eiweifssubstanz des Octopusblutes zu sein, denn wenn man das mit Kochsalzlösung verdünnte Blut vorsichtig erwärmt, so tritt bei 68 bis 69° Gerinnung unter Abscheidung eines bläulichen Gerinnsels ein und man erhält beim Filtriren eine klare Flüssigkeit, die beim Erhitzen zum Kochen nicht mehr coagulirt. Durch Alkohol läfst sich das Hämocyanin gleichfalls aus dem Octopusblute als blaues Gerinnsel abscheiden. Durch Dialyse kann man aus dem Octopusblute Salze und andere leicht diffundirende Stoffe entfernen, die rückständige Flüssigkeit liefert dann beim Abdampfen bei niederer Temperatur einen blauen leimartigen Rückstand. Das Hämocyanin färbt sich an der Luft blau, im Vacuum wird es farblos, durch Hitze und Alkohol wird es coagulirt, Alkohol, Aether, Gerbsäure und viele Salze der schweren Metalle fällen es; es zeigt die allgemeinen Reactionen der Eiweifskörper. Beim Verbrennen hinterläfst das Hämocyanin eine sehr kupferreiche Asche. Das Kupfer scheint im Hämocyanin dieselbe Rolle zu spielen, wie das Eisen im Hämoglobin. Durch Säuren wird das Hämocyanin gespalten

(1) Compt. rend. 86, 58. — (2) Compt. rend 87, 996.

in einen kupferfreien Eiweifskörper und in eine kupferhaltige Verbindung, welche in prismatischen Krystallen krystallisirt.

E. Salkowski (1) fand im *Harne* eines mit Fleisch und Speck gefütterten *Hundes Allantoïn.* Er macht ferner darauf aufmerksam, dafs nach Seinen Versuchen auch bei Fleischfütterung die *Hippursäure* im Harne der Hunde nie ganz fehle. Im Maximum betrug bei Seinen Versuchen die ausgeschiedene Hippursäure $^{1}/_{129}$ des Harnstoffs.

A. B. Prescott (2) untersuchte 44 *Harne,* die im frischen Zustande kein *Calciumoxalat* enthielten, nach längerem Stehen und fand, dafs sich in 68 Proc. der untersuchten Harne im Mittel nach 5 Tagen Oxalate ausgeschieden hatten.

W. Weber (3) weist das *Indican im Harn* in folgender Weise nach : 30 ccm Harn werden mit ebensoviel rauchender Salzsäure und einem bis zwei Tropfen Salpetersäure gemengt und gelinde erwärmt; nach dem Abkühlen wird eine 2 bis 3 ccm hohe Schicht Aether zugesetzt und tüchtig geschüttelt; es schwimmt nach dem Absetzen auf dem Aether ein blauer Schaum, der Aether selbst ist rosen- bis carminroth oder violett gefärbt.

J. Munk (4) zeigt in einer ausführlichen Arbeit, dafs die *Sulfocyansäure* ein constanter *Bestandtheil* des Harnes (5) von Menschen, Hunden und Kaninchen ist. Zweckmäfsig wird die Säure in der Form des Silbersalzes abgeschieden.

C. Preusse (6) hat aus den Zerlegungsproducten des aus *Pferdeharn* dargestellten *Kresols* beim Schmelzen mit Kali den Schlufs gezogen, dafs im Pferdeharn *o-, p-* und *m-Kresol* als Aetherschwefelsäure enthalten sind. Ein Gemenge der drei Kresole entsteht auch bei der trockenen Destillation der Pflanzen und es liegt nahe, zu vermuthen, dafs die Kresole in beiden Fällen aus denselben Bestandtheilen der Pflanzen ge-

(1) Ber. 1878, 500. — (2) Chem. News **37**, 76. — (3) Arch. Pharm. [3] **12**, 340. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 509. — (5) Gscheidlen, JB. f. 1877, 1001. — (6) Zeitschr. physiol. Chem. **2**, 355.

bildet werden. Die Beziehung der Kresole zum Eiweiſs oder Tyrosin ist dadurch weniger wahrscheinlich geworden.

P. Kaltenbach (1) hat die Beobachtungen von Hofmeister (2) über *Lactosurie* bestätigt gefunden.

L. Disqué (3) ist bei Untersuchungen über das *Urobilin* zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Das von Maly künstlich dargestellte Urobilin ist als reiner Körper kaum anzusehen. 2. Durch weitere Reduction von Bilirubin oder Urobilin erhält man ein farbloses Product, das im Spectrum keinen Streifen zeigt und bei Behandlung mit Chloroform an der Luft sich in Urobilin verwandelt. 3. Diese Umwandlung in Urobilin geschieht durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft. 4. Anwesenheit von Säure scheint die Sauerstoffaufnahme aus der Luft und somit auch die Rückbildung in Urobilin zu begünstigen. 5. Ein in den Reactionen dem reducirten farblosen Urobilin entsprechender Körper findet sich im normalen Urin und ist offenbar identisch mit Jaffé's Chromogen. 6. Aus dem reducirten Urobilin im Harn bildet sich bei der Behandlung des Harns mit essigs. Blei, Alkohol und Salzsäure Urobilin. 7. Auch im pathologischen Urin ist neben dem Urobilin derselbe farblose Körper vorhanden. Der Urobilinstreif wird beim Stehen an der Luft viel stärker. 8. Im frischen normalen Harn war nicht, wie von Jaffé, Urobilin spectroskopisch nachzuweisen; nach längerem Stehen an der Luft fand sich im concentrirten Urin manchmal der Urobilinstreifen. 9. Im pathologischen Harn findet sich das Urobilin sehr reichlich bei allen Krankheiten, bei welchen eine sehr geringe Menge Harn entleert wird, also besonders bei reichlicher Schweiſssecretion und bei Stauung des Blutes im Venensystem, z. B. bei Herzfehlern, Lungenerkrankungen, besonders bei Pneumonie. 10. Die Menge des Urobilins im Harn ist nicht, wie Bogomoloff angegeben und wie vielfach angenommen, proportional mit der Höhe des Fiebers. Bei sehr

(1) Zeitschr. physiol. Chem. **3**, 360. — (2) JB. f. 1877, 1003. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. **2**, 271.

hohem Fieber ist oft kein Urobilin im Harn spectroskopisch nachzuweisen.

L. Brieger (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *flüchtigen Bestandtheile der menschlichen Excremente* vervollständigt. An flüchtigen Fettsäuren fand Er Essigsäure, normale und Isobuttersäure, Valeriansäure und Capronsäure; aufser diesen Säuren waren immer Indol, Phenol und Skatol vorhanden. Das gereinigte Skatol zeigte den Schmelzpunkt 93,5° und gab bei der Analyse Zahlen, welche den Formeln $C_{10}H_{10}N$ oder $C_{10}H_{11}N$ entsprechen; nimmt man die letztere, so steht das Skatol zum Indol in dem Verhältnifs, wie Benzol zu Aethylbenzol. — Das *Skatol* scheint ein specifisches Product der Darmfäulnifs zu sein, es wurde bei vielen, mannigfach variirten, auch unter Zusatz von Galle eingeleiteten Fäulnifsversuchen niemals Skatol erhalten. Es scheinen somit besondere Bedingungen im menschlichen Darmrohr die Bildung des Skatols zu beeinflussen.

G. Roster (3) hat in acht schlecht genährten und längere Zeit hauptsächlich mit Kleie gefütterten Pferden *Darmsteine*, theils in grofser Anzahl (in zwei Fällen 225 und 36), theils von aufsergewöhnlicher Gröfse (1 bis 2,7 kg) aufgefunden und dieselben analysirt. Sie bestehen zu etwa 90 Proc. aus Ammoniummagnesiumphosphat, neben einigen Procenten an Phosphaten und Carbonaten von Calcium und Magnesium. Roster glaubt, dafs sich die Darmsteine aus dem Magnesiumphosphat der Kleie gebildet haben, es sei aber noch darzuthun, in welchem physiologischen Processe bei so schlecht genährten Thieren die Ursache der Ausscheidung von so grofsen Ammoniakmengen zu suchen sei. In einem Pferde wurde ein Magenstein von 616 g Gewicht gefunden, der fast ganz aus Calciumcarbonat besteht und nur geringe Mengen von Magnesiumcarbonat und Erdphosphaten enthält.

Ph. Schreiner (4) hat aus menschlichem Sperma, Kalbs-

(1) J. pr. Chem. [2] 17, 124. — (2) JB. f. 1877, 1004. — (3) Ber. 1878, 1837. — (4) Ann. Chem. 194, 68.

leber, Kalbsherz, Stierhoden, ferner aus Leber, Milz, Lunge und Blut vom Rinde, aus Leber, Milz, Knochenmark und Blut von leukämischen Menschen Krystalle abgeschieden, die mit den sogenannten Charkot'schen *Krystallen* identisch sind und sich als das *phosphors. Salz einer neuen Base* erwiesen haben. Die salzs. Verbindung dieser Base gab bei der Analyse Zahlen, welche zu der Formel C_2H_5N, HCl führen.

H. Bayer (1) hat aus den Gallensäuren der *menschlichen Galle* durch Kochen mit Barythydrat die *Cholalsäure* dargestellt und durch weitere Processe gereinigt; diese Cholalsäure, sowie deren Barytsalz wurden analysirt und dabei für die Formel $C_{18}H_{28}O_4$ passende Zahlen erhalten. Demnach wäre die Cholalsäure in ihrer Zusammensetzung weit verschieden von den anderen bis jetzt bekannten Cholalsäuren (2). Die Cholalsäure der menschlichen Galle liefert beim Erhitzen zwei *Dyslysine*, indem sie bei etwa 180° ein Mol. Wasser, über 200° aber ein zweites Mol. Wasser abgiebt.

H. Tappeiner (3) hat die Producte der *Einwirkung von chroms. Kali und Schwefelsäure auf Cholsäure* untersucht. Die Cholsäure wurde bereitet, indem eingedickte Ochsengalle in Wasser gelöst nach Zusatz von heifs gesättigtem Barytwasser 5 bis 7 Tage gekocht wurde, worauf nach dem Absetzen filtrirt und aus dem Filtrat nach Zusatz von Aether die Cholsäure ausgefällt wurde, welche sich weichharzig abschied, nach einigen Wochen aber krystallinisch wurde. Je nach dem Grade der Reinheit der abgeschiedenen Krystalle genügt für deren Reindarstellung Absaugen und Umkrystallisiren aus Alkohol, oder es mufs die Krystallmasse zerrieben, mit verdünnter Sodalösung gewaschen und dann erst umkrystallisirt werden. Gleich zu Anfang der Oxydation der Cholsäure mit dem Chromsäuregemische entsteht die *Cholesterinsäure*; sie krystallisirt aus dem heifsen Filtrate heraus und wird durch Umkrystallisiren aus

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 358. — (2) Vgl. JB. f.1871, 855. — (3) Ann. Chem. 194, 211; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 501.

Alkohol rein, in Nadeln erhalten. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich, sie ist schwach rechtsdrehend, zeigt die Pettenkofer'sche Reaction nicht und ist nach der Formel $C_{12}H_{16}O_7$ zusammengesetzt. Sie ist dreibasisch, es wurden Salze von der Zusammensetzung $C_{12}H_{13}O_7M_3$, $C_{12}H_{15}O_7M$ und Gemenge von $C_{12}H_{14}O_7M_2$ und $C_{12}H_{13}O_7M_3$ dargestellt. Bei Temperaturen über 100° geht die Cholesterinsäure unter Abgabe von CO_2 langsam in *Brenzcholesterinsäure* $C_{11}H_{16}O_5$ über, rasch erfolgt diese Zersetzung bei 198°. Die von Redtenbacher (1) beschriebene Cholesterinsäure erwies sich als ein Gemenge der Säuren $C_{12}H_{16}O_7$ und $C_{11}H_{16}O_5$. — Bei der Oxydation der Cholsäure durch Chromsäure entsteht immer ein Gemisch von fetten Säuren, dessen Zusammensetzung sich nach der Dauer der Oxydation richtet; aus diesem Gemisch wurden rein bisher nur Laurinsäure und Stearinsäure abgeschieden. Aufserdem wird bei der Oxydation der Cholsäure eine Säure von der Zusammensetzung $C_{20}H_{28}O_6$ erhalten, die Tappeiner *Cholansäure* nennt. Dieselbe ist krystallinisch, in Wasser, Alkohol und Aether löslich, rechtsdrehend und zeigt die Pettenkofer'sche Reaction nicht. Ihre Salze sind nach den Formeln $C_{20}H_{27}O_6M$ und $C_{40}H_{51}O_{12}M_5$ zusammengesetzt, von denen letzteres als $C_{20}H_{26}O_6M_2 + C_{20}H_{25}O_6M_3$ angesehen werden kann. Gegen Salzsäure ist die Cholansäure sehr widerstandsfähig, durch Salpetersäure wird sie unter Entwicklung von salpetriger Säure in *Choloïdansäure* verwandelt, welche Redtenbacher durch Oxydation der Choloïdinsäure mit Salpetersäure erhalten hat. — Wird die durch die jetzt gebräuchliche Molekularformel der Cholsäure ausgedrückte Molekulargröfse festgehalten, so tragen selbstverständlich zur Bildung der gewonnenen Spaltungsproducte mehrere Moleküle Cholsäure bei. Von den Eigenschaften, welche die Cholsäure besonders auszeichnen, bleibt die Pettenkofer'sche Reaction höchst wahrscheinlich den höchsten Fettsäuren und das Drehungsvermögen der Cholansäure erhalten,

(1) Ann. Chem. Pharm. 57, 162.

während die toxischen Wirkungen keines der Spaltungsproducte aufweist.

A. Destrem (1) erhielt aus der *Cholalsäure* durch Destillation mit Zinkstaub ein Destillat von der Zusammensetzung $C_{24}H_{32}$. Dieses beginnt bei 215° zu sieden, das Thermometer steigt aber allmählich auf 325°; die letzten übergehenden Portionen sind dickflüssig, im Halse der Retorte setzen sich nadelförmige Krystalle ab. Kaliumpermanganat erzeugt in der Kälte aus der Cholalsäure Oxalsäure, Buttersäure und eine Säure von der Formel $C_{24}H_{36}O_{15}$. Diese Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, sie giebt beim Behandeln mit Alkohol und Chlorwasserstoff einen zusammengesetzten Aether.

P. Latschinoff (2) erhielt durch Oxydation der *Cholsäure* sowie der vom Cholesterin derivirenden Säuren unter Anwendung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine kleine Menge Essigsäure, Kohlensäure und Redtenbacher's *Cholesterinsäure* $C_8H_{10}O_5$. Latschinoff ist der Ansicht, dafs der Cholesterinsäure eine der Formeln $C_9H_{12}O_6$, $C_9H_{12}O_5$ zukomme und dafs diese Säure identisch oder isomer mit der Camphersäure oder Oxycamphersäure ist.

Derselbe (3) beschreibt einige neutrale Oxydationsproducte des *Cholesterins*, welche bei dessen Oxydation in essigs. Lösung durch übermangans. Kalium neben den Cholesterinsäuren entstehen; es sind harzige Körper, von denen der eine wahrscheinlich nach der Formel $C_{25}H_{40}O_2$, der andere nach der Formel $C_{25}H_{42}O_3$ (Trioxycholesterin) zusammengesetzt ist. Durch Oxydation des Cholesterinacetats mit Kaliumpermanganat wurde das *Diacetin des Trioxycholesterins* [$C_{25}H_{40}O \cdot (C_2H_3O_2)_2$] erhalten, welches beim Verseifen mit weingeistiger Kalilauge das Trioxycholesterin rein liefert. Bei der Oxydation des Cholesterins mit durch Eisessig verdünnter rauchender Salpetersäure wird in unbedeutender Menge eine in perlartigen,

(1) Compt. rend. **87**, 880. — (2) Bull. soc. chim. [2] **30**, 212. — (3) Ber. 1878, 1941; Bull. soc. chim. [2] **30**, 536.

grünlichgelb gefärbten Blättchen krystallisirende Substanz erhalten, die nach den mit ihr angestellten Reactionen Trioxycholesterinsalpetrigsäureester sein dürfte.

W. Walitzky (1) erhielt durch Erhitzen von *Gehirncholesterin* mit Anilin auf 180° *Cholesterilanilin*, eine bei 187° schmelzende Base, welche leicht in siedendem Xylol, sowie in Schwefelkohlenstoff löslich ist; das schwefels., salpeters. und salzs. Salz dieser Base wurden untersucht. Cholesterin und krystallisirtes Toluidin lieferten beim Erhitzen das bei 172° schmelzende *Cholesteriltoluidin*. Auch *Naphtylamin* giebt beim Erhitzen mit Cholesterinchlorid eine Base, welche bei 202° schmilzt.

P. Bert (2) erzielt eine dauernde *Anästhesie* ohne asphyktische Erscheinungen, indem Er ein Gemenge von $^5/_6$ *Stickoxydul* und $^1/_6$ Sauerstoffgas unter einem Drucke von $^6/_5$ Atmosphären dauernd athmen läſst. Er ist der Meinung, daſs sich in der Chirurgie für gröſsere Operationen, bei denen eine länger dauernde Anästhesie erforderlich ist, das Stickoxydul wegen seiner Gefahrlosigkeit bald allgemein Bahn brechen wird, wenn man einen Apparat construirt haben wird, der das Athmen des Gemenges von Stickoxydul und Sauerstoff unter erhöhtem Drucke bequem gestattet.

N. Grehant (3) hat durch Versuche an Hunden nachgewiesen, daſs ein Thier, welches gezwungen wird, eine halbe Stunde in einer Atmosphäre zu athmen, welche $^1/_{779}$ *Kohlenoxyd* enthält, so viel von diesem Gase aufnimmt, daſs ungefähr die Hälfte der rothen Blutkörperchen unfähig werden, Sauerstoff aufzunehmen; in einer Atmosphäre, welche $^1/_{1449}$ Kohlenoxyd enthält, verbindet sich der Blutfarbstoff von dem vierten Theil der rothen Blutkörperchen mit Kohlenoxyd.

C. Friedländer und E. Herter (4) haben umfassende Experimentaluntersuchungen über die *Wirkung der Kohlensäure*

(1) Ber. 1878, 1937. — (2) Compt. rend. **87**, 728. — (3) Compt. rend. **86**, 895; Dingl. pol. J. **230**, 98. — (4) Zeitschr. physiol. Chem. **2**, 99.

auf den thierischen Organismus beim Einathmen an Kaninchen angestellt und durch dieselben Folgendes festgestellt. Zunächst müssen die Wirkungen kleiner Dosen von Kohlensäure bis etwa 20 Proc. von denen stärkerer Dosen streng unterschieden werden. Bei kleinen Kohlensäuredosen konnte niemals etwas anderes, als Reizerscheinungen, constatirt werden und man kann demnach behaupten, dafs die Kohlensäure in diesen Dosen während einer Stunde eingeathmet, keine eigentlich giftigen Wirkungen ausübt, sondern lediglich eine Erregung der Athmung und eine Steigerung der Arbeit des Herzens bewirkt. Läfst man die Thiere dagegen Gasgemische mit etwas höherem Kohlensäuregehalt (etwa 30 Proc.) einathmen, so gesellen sich zu den Reizerscheinungen nach kurzer Zeit Depressionszustände; die Athmung wird langsamer und schwächer, indem die Athempausen sich verlängern und die Ausgiebigkeit der einzelnen Athemzüge abnimmt; der Blutdruck sinkt allmählich, die willkürlichen und Reflexbewegungen werden schwächer und hören später auf, die Thiere sinken um. Die Temperatur geht schnell und bedeutend herunter, die Thiere gehen in diesem Zustande im Laufe mehrerer Stunden zu Grunde. Bei maximalen Kohlensäuredosen dauern die Reizerscheinungen nur wenige Minuten, wobei indessen der Blutdruck länger über die Norm erhöht zu bleiben pflegt, als die Athmung; die Depressionserscheinungen treten sehr früh ein, die willkürlichen und Reflexbewegungen hören schon innerhalb einer Minute auf und der Tod des Thieres tritt unter zunehmender Lähmung der Athmungs- und Herzthätigkeit oft schon innerhalb einer halben Stunde ein. Während dieser motorischen Lähmung läfst sich eine Herabsetzung der Erregbarkeit der motorischen Nerven und Muskeln nicht nachweisen; die Kohlensäure mufs demnach zunächst die centralen Apparate des Nervensystems aufser Thätigkeit setzen. — Die Kohlensäure scheint eine direct schädliche Wirkung auf den Stoffwechsel auszuüben. Raoult (1) fand bei Kaninchen

(1) JB. f. 1876, 918.

während einer 1½ Stunden dauernden Einathmung eines 5,8 bis 23,2 Proc. Kohlensäure haltenden Gasgemisches eine erhebliche Herabsetzung der Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureausscheidung; Friedländer und Herter erhielten bei Anwendung höherer Kohlensäuredosen noch schlagendere Resultate. Schon 36 Minuten nach Beginn der Vergiftung ergiebt sich eine deutliche procentische Herabsetzung der Sauerstoffaufnahme und der Kohlensäureausscheidung, unmittelbar vor dem Tode ist die Sauerstoffaufnahme fast verschwindend, die Kohlensäureausscheidung ein wenig höher, aber immerhin stark herabgesetzt. Es wird mithin durch eine hohe Kohlensäurespannung der Sauerstoffverbrauch und die Kohlensäurebildung in den Geweben des Körpers in hohem Grade verringert, obwohl dieselben von einem sauerstoffreichen Blute durchspült werden; die Sauerstoffaufnahme in das Blut wird bekanntlich durch den Kohlensäuregehalt der Athmungsluft nicht beeinträchtigt. Uebrigens haben die Versuche ergeben, daſs noch bei einem Partialdruck von 77 Proc. Kohlensäure der Atmosphäre Kohlensäure vom Körper gebildet und abgegeben wird.

L. Poincaré (1) hat durch Thierversuche den schädlichen Einfluſs der Dämpfe von *Schwefelkohlenstoff* auf den thierischen Organismus nachgewiesen.

E. Pfeiffer (2) hat einem Hunde in drei aufeinander folgenden Tagen 0,2 g, 0,5 g und 1 g *Oxalsäure* mit dem Futter gereicht, um deren *Giftigkeit* zu prüfen. Das Thier zeigte nicht die geringsten Erscheinungen eines Uebelbefindens. Die groſsen Mengen von Kalkphosphat, welche Hunde im Magen und Darm zu haben pflegen, könnten allerdings durch Bildung von Kalkoxalat die Wirkung abschwächen.

Paquelin und Joly (3) haben nachgewiesen, daſs die *Hypophosphite*, ebenso wie die *Pyrophosphate*, den Organismus, wenn sie demselben einverleibt wurden, *unverändert verlassen*,

(1) Compt. rend. **87**, 868. — (2) Arch. Pharm. [3] **12**, 544. — (3) Compt. rend. **86**, 1505.

dafs sie die Harnmenge vermehren und deshalb lediglich als Diuretica wirken.

L. Lewin (1) hat gefunden, dafs, wenn man Thieren eine Lösung von *Natriumsulfantimoniat* (Schlippe'sches *Salz)* subcutan, intravenös, oder in den Magen injicirt, dasselbe durch Kohlensäure zerlegt wird in Natriumcarbonat, Antimonpentasulfid und Schwefelwasserstoff; den Schwefelwasserstoff exhaliren die Thiere, besonders bei intravenöser Injection, schon während der Operation durch die Lungen. Das Blut solcher Thiere, denen gröfsere Mengen (etwa 1 g) Schlippe'sches Salz beigebracht wurden, zeigt dann dieselben Spectralerscheinungen, wie Blut, das man aufserhalb des Körpers mit einem Strome von Schwefelwasserstoffgas behandelt hat. Die durch den Schwefelwasserstoff im Blute entstandene neue Verbindung ist stabil, der ihr charakteristische Absorptionsstreifen im Roth läfst sich durch anhaltendes Durchleiten von Sauerstoff und Kohlenoxydgas nicht zum Verschwinden bringen.

E. W. Hamburger (2) hat eine Untersuchung über die *Aufnahme und Ausscheidung des Eisens* ausgeführt. Fütterungsversuche an Hunden mit Eisensulfat und quantitative Eisenbestimmungen im Harn und Koth haben ergeben, dafs nach Einführung von Eisensulfat in den Darm ein wenig Eisen mehr im Harn erscheint, also ohne Zufuhr von Eisensalz; die Hauptmenge des eingeführten Eisens erscheint im Koth. Das Eisen des Harnes war durch Schwefelammonium nicht nachweisbar, es dürfte sich also in einer Form befinden, wie im Hämatin.

H. Kolbe (3) theilt mit, dafs Er während 9 Monaten täglich 1 l einer 0,1 procentigen Salicylsäurelösung ohne irgend welchen Nachtheil zu sich genommen hat; es ist demnach der *anhaltende Genufs kleiner Mengen von Salicylsäure der Gesundheit nicht nachtheilig.*

(1) Berl. Acad. Ber. 1878, 462. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. **2**, 191. — (3) J. pr. Chem. [2] **17**, 347; Monit. scientif. [3] **8**, 1407.

Ch. Livon und J. Bernard (1) haben die *Verbreitung* des dem thierischen Organismus *einverleibten salicyls. Natrons* untersucht. Sie fanden es beim Hunde im Speichel, in der Galle, dem Pankreassecrete, im Harne, in den Fäces und in der Cerebrospinalflüssigkeit, beim Meerschweinchen in der Milch.

Blanchier und Bochefontaine (2) sind durch Versuche über *Wirkung und Ausscheidung der Salicylsäure* zu folgenden Resultaten gelangt : 1) Das salicyls. Natron erhöht die verschiedenen Secretionen, besonders die des Speichels. 2) Einem Hunde in den Magen gebracht erscheint es nach 45 Minuten im Harn, nach 20 Minuten schon im Speichel; man findet dann auch Spuren von Salicylsäure in der Galle, im Pankreassecrete. 3) Beim Menschen wird das salicyls. Natron durch die Nieren rasch ausgeschieden und geht nicht in den Speichel über; im Harn erscheint es hier schon nach 20 Minuten. 4) Die durch das salicyls. Natron bewirkte Hypersecretion des Speichels ist nicht durch eine directe Wirkung auf die Speicheldrüsen bewirkt, sie ist das Resultat der Wirkung auf die graue Substanz des Centralnervensystems, denn sie hört auf, wenn man die Chorda tympani durchschneidet. 5) Das salicyls. Natron wirkt energisch auf das Herz, wenn es in grofsen Dosen angewendet wird.

J. Béchamp und E. Baltus (3) haben die *Einwirkungen verschiedener Eiweifskörper auf den thierischen Organismus* bei deren intravenöser Injection studirt. Die verwendeten Eiweifskörper waren nach besonderen Methoden rein dargestellt. Manche Eiweifskörper verbleiben nach der Injection im Organismus, andere werden durch den Harn ausgeschieden; in dieser Hinsicht ist nicht die Menge, sondern die Qualität des injicirten Eiweifskörpers entscheidend. Manche von den injicirten Eiweifskörpern scheiden sich nach der Injection unverändert im Harn aus, andere haben im Organismus wesentliche Aende-

(1) Compt. rend. **87**, 218. — (2) Compt. rend. **87**, 657. — (3) Ann. chim. phys. [5] **14**, 512.

rungen erlitten. Die Injection mancher Eiweifskörper führt erhebliche functionelle Störungen, ja selbst den Tod herbei; diefs gilt besonders für den Leim und selbst in gewissen Fällen für das Blutserum. Der Harn ist nach Injectionen von Eiweifslösungen meist alkalisch.

Ph. de Clermont und J. Frommel (1) machen darauf aufmerksam, dafs die *Magnesia* ein treffliches *Gegengift* bei Arsenvergiftungen abgiebt, wenn arsenige Säure vorhanden ist, indem die arsenigs. Magnesia unlöslich ist; wenn sich aber Schwefelarsen gebildet haben würde, dann brächte man durch die Anwendung der Magnesia dasselbe theilweise in Lösung, indem die aus der folgenden Gleichung ersichtliche Reaction eintritt:

$$2\,As_2S_3 + 5\,MgO + H_2O = Mg_3, 2\,(AsS_3) + 2\,MgHAsO_3.$$

S. Capranica (2) hat die chemischen Reactionen des *Retinapigmentes* bei Reptilien und Vögeln untersucht. Der Farbstoff ist in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, er giebt eine charakteristische, grünblaue Färbung mit Jod und eine schnell verschwindende Bläuung mit concentrirter Salpetersäure. Sowohl die Farbstofftröpfchen selbst, als auch ihre Lösungen sind sehr lichtempfindlich und entfärben sich am Lichte sehr rasch. Was Löslichkeit, Farbenreactionen und Lichtempfindlichkeit betrifft, verhält sich das Retinapigment vollkommen wie der als Luteïn bezeichnete gelbe Farbstoff des Eidotters und Capranica vermuthet, dafs beide Farbstoffe identisch seien.

P. Geddes (3) hat an einer Species von grünen *Plattwürmern*, welche so wie Hydra viridis mit Vorliebe das Licht aufsuchen, beobachtet, dafs dieselben am Lichte und besonders am directen Sonnenlichte Gasbläschen abscheiden. Dieses Gas, über Wasser aufgefangen, enthielt bis zu 52 Proc. Sauerstoff nebst einer geringen Menge Kohlensäure, der Rest war Stickstoff. Diese Thierchen können das Licht für längere Zeit nicht

(1) Compt. rend. **87**, 332. — (2) Ber. 1878, 153. — (3) Compt. rend. **87**, 1095.

entbehren, im Dunkeln gehen sie bald zu Grunde. Die grünen Planarien geben an Alkohol zuerst einen gelben Farbstoff, dann Chlorophyll ab; der nach dem Extrahiren mit Alkohol bleibende Rückstand giebt, mit Wasser gekocht, eine Flüssigkeit, die mit Jod Stärkereaction zeigt. — Quatrefages (1) bemerkt dazu, dafs Er eine rothe *Meeresalge* untersuchte, die keine Chlorophyllkörner enthielt, sondern Körnchen von einem rothen Farbstoffe und die doch das Vermögen besafs, im Lichte Kohlensäure zu zerlegen.

W. Saunders (2) beschreibt einige Arten in Amerika vorkommender *Canthariden,* die als Ersatz für die europäischen Canthariden verwendet werden könnten.

D. de Jonge (3) hat in dem *Secrete der Bürzeldrüse* von Gänsen und wilden Enten gefunden : Caseïn, Albumin, einen phosphorhaltigen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Körper (Nucleïn), einen phosphorhaltigen, in Aether löslichen, verseifbaren Körper (Lecithin), Fette mit niederen und höheren Fettsäuren, endlich *Cetylalkohol.* Von unorganischen Substanzen wurden gefunden : Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium und Chlor; wahrscheinlich waren auch freie Fettsäuren und Spuren von Seifen vorhanden.

C. Lieberman (4) hat die der Färbung vieler *Vogeleier* zu Grunde liegenden *Farbstoffe* untersucht. Die Farbstoffe liegen immer an der obersten Schicht; betupft man die Eischalen mit Salzsäure, so scheidet sich auf den Kohlensäureblasen der Farbstoff flockig aus; die Flocken sind stets mehr oder weniger grün gefärbt, in Alkohol lösen sie sich auf und man erhält dann von verschiedenen Eiern himmelblaue oder grüne Lösungen ohne Fluorescenz, blaugrüne mit blutrother Fluorescenz, selten röthliche, fluorescirende. Die Reindarstellung der Farbstoffe ist bis jetzt nicht gelungen. Die Lösungen der Farbstoffe zeigen ein sehr auffallendes Absorptionsspectrum, zwei scharfe,

(1) Compt. rend. **87**, 1096. — (2) Arch. Pharm. [3] **12**, 432. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. **2**, 156, 287. — (4) Ber. 1878, 606.

noch in grofser Verdünnung wahrnehmbare Streifen beiderseits von D. Manchmal wurden vier scharfe und ein verwaschener Streifen beobachtet; diese beiden Spectren gehören demselben Farbstoffe zu, das erstere tritt in stark saurer, das zweite in schwach saurer oder ammoniakalischer Lösung auf, sie können leicht in einander übergeführt werden. Diese Spectra sind für den zugehörigen, in den Eischalen der verschiedensten Vögel verbreiteten Farbstoff eben so charakteristisch, wie das des Oxyhämoglobins für Blut. Vom Spectrum des Blutes, sowie des Chlorophylls ist das Spectrum der Farbstoffe der Eierschalen verschieden. Die blauen und grünen Lösungen enthalten nach ihren Reactionen Farbstoffe, welche den Gallenfarbstoffen zugehören.

T. L. Brunton und J. Fayrer (1) haben durch Versuche an Thieren festgestellt, dafs die gegen *Schlangengift* empfohlenen Mittel, wie Platinchlorid, Goldchlorid, Chlorzink, Quecksilberchlorid, salpeters. Silber, Carbolsäure, die Wirkung des Giftes abschwächen, wenn sie mit dem Gifte vor dessen Application gemischt werden; spritzt man aber dem Versuchsthiere das Gift ein und erst dann eine der genannten Substanzen, so tritt immer der Tod ein, wenn eine genügende Menge des Giftes angewendet wurde.

Gährung und Fermente.

Im wissenschaftlichen Nachlafs von Cl. Bernard fanden sich Studien über *Gährung*, die Berthelot (2) und sodann Ch. Blondeau (3) veröffentlichten. Die Schlufsfolgerungen derselben sind : 1. Pasteur's (4) Theorie der Gährung ist überwunden. 2. Alkohol kann sowohl bei Zutritt als Abschlufs

(1) Lond. R. Soc. Proc. **27**, 465. — (2) Revue scientifique (Juni- oder Juliheft 1878). — (3) Monit. scientif. [3] **8**, 959, 1032. — (4) JB. f. 1871, 829 u. f. 1875, 895.

von Sauerstoff ohne Hefe gebildet werden. 3. Das Ferment rührt nicht von Keimen her, die von Aufsen kommen, denn beispielsweise im Saft saurer Trauben entwickelt sich kein Ferment, mag jener auch mit Zucker versetzt werden, erst auf Zusatz eines Fermentes tritt Gährung ein. 4. In reifen und faulenden Früchten bildet sich Alkohol durch ein lösliches Ferment, es findet dann eine Decomposition der Früchte statt. Die Luft ist zu diesem Procefs absolut nothwendig. 5. Das lösliche Ferment findet sich im Fruchtsaft. 6. Bei der Gährung sind zwei Stadien zu unterscheiden : 1. die Decomposition, 2. die morphologische Synthese. L. Pasteur (1) findet diese Anschauung mit der früher von Cl. Bernard entwickelten so widerspruchsvoll, dafs Er fast geneigt ist, sie für apokryph zu halten. Berthelot (2) entgegnet und legt der Pariser Academie Cl. Bernard's Manuscript vor (3). Pasteur (4) sowie Berthelot (5) behandeln darauf nochmals diesen Gegenstand. Es sei auf diese Streitschriften verwiesen, ebenso auf die folgenden von Pasteur (6), Berthelot (7) und Trécul (8). Berthelot wirft dabei die Möglichkeit auf, dafs bei der Gährung in Folge der Fermentwirkung gleichzeitig Oxydation und Reduction stattfinde, wie bei der Einwirkung von Aetzkali auf Aldehyde und die beiden gebildeten Körper aber nicht wieder unter Wasseraustritt den ursprünglichen bilden, sondern weiter zersetzt werden. Es gelang mit Hülfe eines Stromes von fünf bis sechs Bunsen'schen Elementen und eines 12- bis 15mal in der Secunde functionirenden Commutators, die Wirkung so zu regeln, dafs in schwach angesäuertem Wasser die Pole (Platincylinder) kein Gas entwickelten; als die Pole, die also abwechselnd Wasserstoff und Sauerstoff entwickeln, in Zuckerlösung gebracht wurden, liefs sich in derselben, wenn auch nur spurenweise, Alkohol nachweisen.

(1) Compt. rend. **87**, 125. — (2) Compt. rend. **87**, 128. — (3) Ebendaselbst **87**, 185. — (4) Ebendaselbst **87**, 185. — (5) Ebendaselbst **87**, 188. — (6) Compt. rend. **87**, 813, 1053, 1059. — (7) Ebendaselbst **87**, 949. — (8) Ebendaselbst **87**, 1059.

F. Hoppe-Seyler (1) entgegnet auf Bemerkungen von M. Traube (2) über *Fermentwirkungen*, welche schon im letzten Jahresbericht kurz angedeutet wurden.

A. Béchamp (3) erhebt U. Gayon gegenüber Prioritätsansprüche und führt zur Stütze Seiner Anschauungen über die *Gährung* (4) folgende Versuche an. Normaler glucosefreier (5) Harn in ammoniakalischer Gährung begriffen bildet Alkohol und Essigsäure, unter Abscheidung von granulosen Microzymen, Bacterien und Vibrionen, die in Zuckerlösung gebracht dieselbe zur Gährung brachten, ebenso wenn sie in Stärkekleister eingetragen wurden.

Nach U. Gayon (6) werden *Rohrzuckerlösungen* wohl von Penicillium glaucum und Aspergillus niger rasch *invertirt*, nicht aber von Mucor mucedo, M. circinelloïdes, M. spinosus, Rhicopus nigricans, vorausgesetzt, daſs letztere Pilze vollkommen frei von den erstgenannten Organismen sind. Damit ist der Beweis erbracht, daſs die Gährung der Saccharose wirklich, wie gewöhnlich angenommen ist, Folge zweier Processe ist, der zuerst eintretenden Inversion und der dann erfolgenden wirklichen Gährung. Wenn der M. mucedo und circinelloïdes bei Luftabschluſs mit Invertzucker haltenden Lösungen zusammengebracht wird, entstehen Hefezellen, die wieder bei Luftzutritt in den Mucor übergehen. Der M. spinosus liefert weit weniger Alkohol wie der M. circinelloïdes. — Hieran knüpft sich eine Bemerkung von A. Trécul (7), die wieder eine Antwort von L. Pasteur (8) hervorruft; beide Mittheilungen drehen sich wesentlich nur um Prioritätsansprüche und Unterschiebungen. Pasteur (9) kommt später nochmals darauf zu sprechen, ebenso Trécul (10).

A. Müntz (11) hat die schon oft ausgeführten Versuche (12)

(1) Ber. 1878, 62. — (2) JB. f. 1877, 1022. — (3) Compt. rend. 86, 355. — (4) JB. f. 1866, 668. — (5) Absolument dépourvue de glucose. — (6) Compt. rend. 86, 52; ausführl. in Ann. chim. phys. [3] 14, 258. — (7) Compt. rend. 86, 54. — (8) Ebendaselbst 86, 56. — (9) Ebendaselbst 86, 90. — (10) Ebendaselbst 86, 435. — (11) Compt. rend. 86, 49. — (12) JB. f. 1877, 1021.

über die *Gährung* in *Pflanzen*theilen bei Ausschlufs von Sauerstoff derart wiederholt, dafs erstlich jene (1) von dem betreffenden Gewächs nicht abgetrennt wurden, sondern in ungestörter Verbindung mit jenem zur Untersuchung kamen, dann, dafs die von früheren Forschern gewählte Kohlensäureatmosphäre durch Stickgas ersetzt wurde. Während an der Luft nicht die Spur Alkohol gebildet wurde, war letzterer nachweisbar (etwa 0,1 Proc. des Pflanzentheils), als die Pflanzen in die Stickstoffatmosphäre kamen, wobei sie sich weiter entwickelten. Es geht daraus hervor, dafs lebende Zellen bei Abwesenheit von Sauerstoff wie Hefezellen wirken können. Ausführlicher ist diese Arbeit in Ann. chim. phys. [3] **13**, 543 erschienen.

A. Fitz (2) bringt eine Reihe von Mittheilungen, die Seine früheren Arbeiten (3) über *Schizomycetengährung* wesentlich ergänzen (4). — Die neueren Untersuchungen zeigten, dafs die flüchtige Säure der *Glycerin*gährung neben Buttersäure auch eine geringe Menge Essigsäure enthält. — Aufser der durch den gebildeten Butylalkohol bedingten Störung der Glyceringährung treten noch andere, bisher nicht erklärte Unregelmäfsigkeiten ein. So tritt mitunter ein Schizomycet auf, der die Schwefelsäure der anwesenden Salze zu Schwefelwasserstoff reducirt; tritt er erst gegen Ende der Gährung ein, so ist auch *Mercaptan* durch den Geruch nachweisbar. Diesen Uebelständen wird durch Wahl reines Aussaatmaterials und Kochen der Flüssigkeit vor der Aussaat vorgebeugt. — Die flüchtige Säure der *Mannit*gährung ist Buttersäure mit etwas Capron- und Essigsäure. Die syrupöse nicht flüchtige ist Milchsäure. — *Stärke.* 100 g lufttrockene Stärke liefern etwa 35 g Buttersäure und 9 g Essigsäure, etwas Bernsteinsäure und Spuren einer syrupösen Säure, vielleicht Milchsäure. — *Inulin* vergährt eben so so leicht wie Stärke, liefert Alkohol und flüchtige Säure, vermuthlich derselben Natur wie

(1) Beblätterte Rebenzweige, Zuckerrüben. — (2) Ber. 1878, 42, 1890. — (3) JB. f. 1876, 843 u. 950; f. 1877, 1019. — (4) *Normaler Butylalkohol* hat mit Wasser gemengt nach Fitz den constanten Siedepunkt 93°; das Destillat enthält Alkohol und Wasser im Volumverhältnifs 2 : 1.

die Producte der Stärke; dasselbe gilt wohl auch für Rohrzucker, Dextrose und Levulose. — *Milchzucker* wird von *Schizomyceten* in Gährung versetzt und liefert Aethylalkohol mit etwas höheren Alkoholen; von Pilzen der Familien Saccharomyces und Mucor wird er weder invertirt noch in Gährung versetzt, wie ältere Angaben behaupten. — *Dulcit* liefert wenig Alkohol, viel Buttersäure, verunreinigt mit kleinen Mengen höherer und niederer Säuren, eine Spur einer nichtflüchtigen. — *Quercit* giebt weder Alkohol noch nichtflüchtige Säure, nur Normalbuttersäure; das Ferment ist verschieden von den Glycerinfermenten, vielleicht identisch mit dem weiter unten erwähnten sog. neuen Buttersäureferment. — *Erythrit.* Die Gährung wurde durch den Schwefelwasserstoffpilz gestört, auch Mercaptan wurde gebildet. — *Glycols. Calcium* vermochte nicht in Gährung versetzt zu werden. (Ein *Gemenge flüchtiger Fettsäuren* und zwar bestehend aus 3 g Capron-, 4 g Butter-, 3 g Essigsäure konnte mit 500 g Wasser vermischt und unter Ersatz des Wassers destillirt, bei einmaliger Operation durch fractionirtes Auffangen derart *getrennt* werden, dafs die erste Fraction Capron-, die zweite Butter-, die dritte Essigsäure enthielt.) — Fitz bespricht darauf die im vorigen Jahresbericht (1) kurz berührten zwei *Bacillus*arten, von denen einer bei der Glyceringährung Butylalkohol liefert, der Butylbacillus, der andere Aethylalkohol, der Aethylbacillus, der mit dem B. subtilis (Cohn) identisch ist. Der erste ist schon mikroskopisch durch seine viel breiteren Formen (2 bis 3 Mikromm breit, 5 bis 6 lang) von dem zweiten dünnen schmalen Bacillus leicht zu unterscheiden. Jod färbt den ersten ganz oder doch an einigen Stellen violett bis schwarz (2), den zweiten gelb. Der Butylbacillus wurde zufällig nahezu rein erhalten. Bei neuen Versuchen mit frischen Kuhexcrementen wurden Gemische beider Bacillen erhalten. Durch Modification von Cohn's (3) Methode (Heu mit

(1) JB. f. 1877, 1021. — (2) Ob in allen Stadien der Entwickelung ist nicht ausgemacht. — (3) Beiträge, Biologie der Pflanzen **2**, Heft 2.

Wasser einige Zeit gewaschen, die Waschflüssigkeit mit Glycerin, Salzen u. s. w. versetzt und auf 100° erhitzt) resultirte bei 40° nur Aethylalkohol, auffallenderweise auch nahezu keine Säuren, es war also nur *Aethylbacillus* anwesend gewesen. Als geradeso verfahren, nur nicht auf 100° erhitzt, wurde fast nur der *Butylbacillus* bemerkbar, der durch neuerliche Aussaat noch reiner erhalten werden konnte. Es scheint, daſs also letzterer bei 100° schon zerstört wird. Das oben erwähnte neue *Buttersäureferment* (1), runde rosenkranzförmig angeordnete Zellen von 1,6 bis 1,7 mg Durchmesser, wurde erhalten durch Aussaat von Kuhexcrementen in milchs. Kalk. Die wenige Tage andauernde Gährung lieferte fast nur Normalbuttersäure, mit sehr wenig Essig- und Capronsäure und Spuren von Bernsteinsäure. Die oben beschriebenen Versuche mit Stärke unter Aussaat von reinem B. subtilis wiederholt, zeigten, daſs die Stärkegährung unter diesen Umständen die beste Darstellungsmethode für *Buttersäure* sei und daſs die ältere Käsemethode hinter dieser weit zurücktrete. Auf die Details sei verwiesen. Fitz hält es für wahrscheinlich, daſs die Buttersäure sowohl aus Zucker wie aus Stärke direct und nicht erst aus intermediär gebildeter Milchsäure entstehe. Die Benennung des B. subtilis als Buttersäureferment könnte verwirren, da diese Bezeichnung nach Pasteur jenem zukommt, das Milchsäure in Buttersäure verwandelt. Als Milchsäureferment wurden leider oft ganz verschiedene Fermente bezeichnet, weil man sich begnügte, das bloſse Sauerwerden einer Rohr- oder Milchzuckerlösung, als von Milchsäure herrührend anzunehmen. — Ein dritter *Spaltpilz*, der *Glycerin* in Gährung setzt, ist in blauem Eiter enthalten. Dieser bildet in Glycerin eingesät unter andern das farblose Reductionsproduct eines blauen Farbstoffs, der beim Schütteln mit Luft aus jenem entsteht und gleich dem Lackmusfarbstoff sich gegen Säuren und Alkalien verhält. Der gleichzeitig gebildete Spaltpilz bildet

(1) Die drei erwähnten Fermente sind in einer beigefügten Tafel gezeichnet und in der Abhandlung letztere noch näher erklärt.

elliptische Zellchen von 1 bis $1^1/_2$ Mikromm Länge und unmefsbarer Breite und ist ein Gährungserreger. — Die *Erythrit*gährung wurde nochmals mit Kuhexcrementen-Rohaussaat und darauffolgender Züchtung in Erythritlösungen vorgenommen. Es erscheinen hierbei mehrere Spaltpilze, am auffälligsten sind Zellen von Birnform, gegen Ende der Gährung von Citronenform, 1,5 mg breit, 2,5 bis 2,8 lang. Die Gährungsproducte aus 30 g Erythrit waren : eine Spur Alkohol, Normalbuttersäure mit sehr wenig Essig- und Capronsäure (im Ganzen 13 g Kalksalz), dann 12,7 g Bernsteinsäure. Diese Ausbeuten entsprechen recht gut einer Reaction, bei der aus 2 Mol. Erythrit, unter Abspaltung von 2 H_2O und H_2, 1 Mol. Buttersäure und 1 Mol. Bernsteinsäure entstehen, ein Vorgang, der die Sauerstoffwanderung unzweideutig erkennen läfst. — Versuche mit *Glycerin* und verschiedenen Gährungserregern angestellt, liefsen erkennen, dafs jenes durch eine gröfsere Zahl von Spaltpilzen in Gährung versetzt wird und dafs die entstehenden Producte zum Theil verschieden sind. Ein dem B. subtilis sehr ähnlicher Pilz, entstanden aus Heuwaschwasser, vermag Glycerin nicht in Gährung zu setzen und ist ein Aërobium. Aus Heuwaschwasser entstand mitunter ein keulenförmiger Bacillus, der Gährungserreger ist. Auf *Mannit* wirkt dieser derart ein, dafs aus 100 g desselben 26,3 g Aethylalkohol, 5,6 g Ameisensäure nebst einer Spur Bernsteinsäure entstanden. *Citronensäure* und Heuwaschwasser scheint durch einen besonderen kleinen dünnen Bacillus vergährt zu werden, hierbei entstehen Aethylalkohol und Essigsäure. *Aepfels. Calcium* wird durch drei verschiedene Spaltpilze in Gährung versetzt. B. subtilis ist gegen denselben unwirksam. 1. *Bernsteinsäuregährung.* Der Spaltpilz bildet dünne kleine, oft paarweise angeordnete Stäbchen. Aus 107 g Aepfelsäure wurde erhalten : kein Alkohol, 15,1 g Essigsäure, 62,23 g Bernsteinsäure, entsprechend 3 Mol. Aepfelsäure = 2 Mol. Bernsteinsäure + 1 Mol. Essigsäure + 2 CO_2 + H_2O. — 2. *Propionsäuregährung.* Spaltpilz, kurz cylindrisch. Gährung verläuft gemäfs dem Vorgang : 3 Mol. Aepfelsäure = 2 Mol. Propion- + 1 Mol. Essigsäure + 4 CO_2 + H_2O. Ein Barytsalz, bestehend

aus 5 Mol. Propionat und 1 Mol. Acetat, zeigte nach Friedländer (1) nicht die dem ersteren entsprechenden rhombischen Formen, sondern war monoklin. Dieselbe Beobachtung machte Friedländer an einem von Fitz synthetisch bereiteten Gemenge obiger Zusammensetzung. — 3. *Buttersäuregährung* tritt manchmal statt der Bernsteinsäuregährung auf, wahrscheinlich verursacht durch einen besonderen Spaltpilz und nicht, wie man früher annahm, durch höhere Temperatur und durch einen Ueberschuſs von zugesetztem Käse oder Hefe. Auſser Kohlensäure wird noch Wasserstoff frei, die Reaction ist vielleicht gleich : 2 Mol. Aepfelsäure = 1 Mol. Buttersäure + 4 Mol. CO_2 + 2 Mol. Wasserstoff. — *Milchs. Calcium* geht auch in *Propionsäuregährung* über, der Spaltpilz ist ein schmaler langer Bacillus, oft zu langen gekrümmten Ketten aneinandergereiht. Der Zerfall geht wahrscheinlich nach der Gleichung 3 Mol. Milchsäure = 2 Mol. Propion + 1 Mol. Essigsäure + CO_2 + H_2O vor sich; im Versuch wurde auch eine geringe Menge Buttersäure nachgewiesen, die aber vermuthlich einer gleichzeitig stattgefundenen Buttersäuregährung entstammen dürfte. Auch hier wurde ein monoklin krystallisirendes Baryumpropionacetat beobachtet. Fitz weist noch auf die Gährung der Indigküpen hin, deren Natur sowie deren „Krankheiten" so gut wie unerforscht sind.

J. W. Gunning (2) hat eine Reihe von Versuchen ausgeführt, in denen Er verschiedene fäulniſsfähige und inficirte Substanzen, als getrocknete grüne Erbsen, Wasser und rohes Fleisch, Bouillon und Hefeabkochung unter den verschiedensten Verhältnissen im vollkommen luftleeren Raum, — im Stick- und Wasserstoffgase —, mit minimalen Mengen von Luft gemischt, — mit Sauerstoffabsorptionsmitteln — schlieſslich zuerst im Vacuum und dann mit Luft in Verbindung, längere Zeit (bis 18 Monate) sich selbst überlieſs. Er beobachtete in allen Fällen keine oder so gut wie keine Fäulniſs und dieſs auch dort, wo

(1) Ber. 1878, 1897. — (2) J. pr. Chem. [2] 17, 266.

längere Zeit luftleer gehaltene Röhren dann mit der atmosphärischen Lüft in freie Verbindung gebracht wurden. Gunning glaubt sich deshalb gegen die Theorie der *Anaërobiose* aussprechen zu müssen.

Th. Schlösing und A. Müntz (1) weisen nach, dafs *Pilze*, wie Penicillium glaucum, Aspergillus niger, Mucor mucedo, M. racemosus, Mycoderma vini und M. aceti bei gleichzeitigem ungehindertem Zutritt von Sauerstoff auf *stickstoffhaltige* Nährlösungen derart wirken, dafs sie nicht nur keine Bildung von Nitriten erkennen lassen, sondern im Gegentheile ammoniakalischen Stickstoff und den von Nitriten in ihren Organismus aufnehmen, gleichzeitig auch etwas freien Stickstoff bilden, so dafs immer Sticksoffverlust nachweisbar ist. In Flüssigkeiten, die beide Stickstoffarten enthalten, wirken die genannten Gährungserreger vorwiegend auf die Ammoniakverbindungen. Die *Nitrificirung* (2) ist deshalb keine allgemeine Thätigkeit der kleinsten Organismen, sondern nur auf eine bestimmte Gruppe derselben beschränkt, über die Dieselben weiter berichten wollen.

F. H. Storer (3) fand in Uebereinstimmung mit Schlösing (4) und Warington (5), dafs die *Nitrit*bildung aus Ammoniumsalzen nur mit Hülfe von *Bacterien* vor sich gehe und zwar am besten im Dunkeln. Er verwendete zu diesem Zweck mit Wasser ausgewaschenen Torf. Weder Eisenoxyd noch Mangansuperoxyd noch Gyps können diese Oxydation ohne Bacterien erwirken.

W. Willmott (6) hat eine Reihe von Versuchen angestellt über die *Fäulnifsfähigkeit* inficirter und *gekochter* Flüssigkeit. Das hauptsächlichste Resultat ist, dafs mit steigender Temperatur und Dauer der Einwirkung die Sterilisirung um so vollständiger erreicht werden kann.

(1) Compt. rend. **86**, 982. — (2) Meusel, JB. f. 1876, 953. — (3) Chem. News **37**, 268; Sill. Am. J. [3] **15**, 444. — (4) JB. f. 1877, 1029. — (5) Diesen JB. S. 222. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 288.

F. Hoppe-Seyler (1) hat eine Reihe von Versuchen angestellt, die Seine früher (2) ausgesprochene Anschauung über die bei *Fäulnifsprocessen* stattfindenden Erscheinungen bethätigen sollen. Die bei jenen stattfindenden Reductionen sieht Er als Folge der directen Einwirkung activen Wasserstoffs an, die Oxydationen sind indirecte Wirkungen des Wasserstoffs. Ferment ist nach Ihm nicht der organisirte Körper selbst, der die fermentöse Umwandlung bewirkt, sondern das in jenem enthaltene chemische Agens, das die Zerlegung der gährenden Substanz herbeiführt. Faulendes Fibrin oder auch definibrirtes Blut mit Wasser und Gyps im zugeschmolzenen (3) Rohr $2^1/_2$ Jahr liegen gelassen, entwickelte nach dem Oeffnen Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Stickstoff, aber keinen Wasserstoff, der *Gyps* war in Calciumcarbonat verwandelt, Indol war in beträchtlichen Quantitäten nachweisbar, ebenso Leucin, nicht aber Tyrosin; das faulende Fibrin wirkt also kräftig reducirend, entwickelt aber keinen Wasserstoff. — Beim Einschliefsen von faulendem Fibrin, Wasser, Calciumcarbonat und organischen Substanzen in möglichst luftfreien, durch Quecksilber abgesperrten Gefäfsen, wurde nach oft vielmonatlichem Stehen Folgendes beobachtet. — *Glyxoal* war zum gröfsten Theil in Glycolsäure verwandelt, dabei entwickelte sich wenig Kohlensäure. — *Glyoxyls. Calcium* wird in viel glycols., wenig oxals. Salz umgesetzt. — *Glycols. Calcium* wird vollständig in Calciumcarbonat und Gase zersetzt, gleichzeitig das zugesetzte Fibrin (oder Cloakenschlamm) gröfstentheils zerlegt. Die Gase bestanden gröfstentheils aus Kohlensäure und Methan mit wenig Wasserstoff und noch weniger Stickstoff, anfangs prävalirte die Kohlensäure, dann das Methan. Es scheint, dafs die Zersetzung zuerst nach $(C_2H_3O_2)_2Ca + H_2O = CaCO_3 + 2\,CO_2 + CH_4 + 2\,H_2$ vor sich geht, sodann durch den Wasserstoff Reduction zu Acetat bewirkt wird, das sich nach $(C_2H_3O_2)_2Ca + H_2O = CaCO_3 + CO_2 + 2\,CH_4$ umsetzt, während ein Theil des Wasserstoffs das Fibrin zerlegt. — *Fleischmilchs. Calcium*

(1) Zeitschr. physiol. Chem. **2**, 1. — (2) Arch. ges. Physiol. **12**, 1 (1876). — (3) In allen Fällen wurde so gut wie keine Luft mit eingeschlossen.

wird unter Entwickelung von Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff anfangs in ein Gemenge von essigs. und butters. Calcium verwandelt, in späteren Stadien scheint hauptsächlich Buttersäure gebildet zu werden. — *Isobuttersäure* wird nicht in Normalbuttersäure übergeführt. — *Glycerins. Calcium* geht fast vollständig in Essigsäure über, nach der Zusammensetzung der entwickelten Gase (CO_2 72,98, H 16,51, N 11,51) (1), mufs eine tiefergehende Reduction eingetreten sein. — *Weins. Calcium* liefert Essigbuttersäure neben etwas Bernsteinsäure, vielleicht nach der Gleichung :

$$7\,C_4H_4O_6Ca = 2\left[\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_4H_7O_2\end{matrix}\right\}Ca\Big] + 4\,CaCO_3 + 8\,CO_2 + C_4H_4O_4Ca + 2\,H_2O;$$

citronens. Calcium nur Essigsäure und Buttersäure, wobei die Möglichkeit aufgeworfen wird, dafs zuerst Essigsäure und Weinsäure gebildet werden, welche letztere dann erst weiter zerlegt werde. — *Asparagin* geht, doch nur theilweise, in Asparaginsäure über, die wieder zu Ammoniak und Bernsteinsäure reducirt wird. — Die Aehnlichkeit zwischen den Spaltungen, die der Fäulnifsprocefs und die Einwirkung der Alkalien bewirken, auf welche Hoppe-Seyler früher schon hinwies (2), zeigt sich auffallend bei der *Milchsäure*, die mit *Natronkalk* erhitzt unter Entwickelung von Wasserstoff nur Spuren von Keton, kein Propan, reichlich Essigsäure und Buttersäure, sowie höhere Säuren liefert. Der Procefs kann allgemein dargestellt werden durch $n\,(C_3H_5O_3K) + (n + 1)\,KOH = 2\,H_2 + n\,(CO_3K_2) + (n - 1)\,H_2O + C_{2n}H_{4n-1}O_2K$. Es wird noch gefolgert, dafs nur fette Säuren mit paarer Kohlenstoffatomzahl gebildet werden können. Glycolsäure mit Natronkalk erhitzt liefert Essigsäure. Hoppe-Seyler weist darauf hin, dafs, wenn Carbonsäuren unter Wasseraufnahme Kohlensäure abspalten, Wasserstoff frei werden mufs. Die Wasserstoffentwickelung ist in der That bei der Fäulnifs von schwer reducirbaren Stoffen reichlich, kaum wahrnehmbar bei solchen, die einer weiteren

(1) Die Gleichung $(C_3H_5O_4)_2\,Ca = (C_2H_3O_2)_2Ca + 2\,CO_2 + 2\,H_2$ verlangt gleiche Volumina CO_2 und H. — (2) Arch. ges. Physiol. **12**, 8 und 9; physiol.-chem. Lehrbuch **1**, 121.

Reduction durch nascirenden Wasserstoff fähig sind. Aufserdem entstehen Reductionserscheinungen bei Luftabschlufs, wie die des Gypses (siehe oben), was beweist, dafs bei der Fäulnifs der Wasserstoff auch wirklich activ ist. — Hoppe-Seyler hat hieran anschliefsend die Einwirkung von mit Wasserstoff beladenem Palladium unter verschiedenen Verhältnissen studirt (1) und zieht aus den Reductionswirkungen den Schlufs, dafs nicht der Palladiumwasserstoff oder der in Gasform entweichende Wasserstoff, sondern nur der nach Graham polarisirte oder active Wasserstoff wirkt. Der active Wasserstoff reducirt freien Sauerstoff, wobei activer Sauerstoff entsteht. Mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech oxydirt *Jodkalium*stärkekleister, oxydirt Indiglösung, Ammoniak zu Ammoniumnitrat. *Benzol* wird zu Phenol, *Toluol* wie es scheint zu Benzoësäure oxydirt. Am Augenscheinlichsten ist es, dafs durch den activen Wasserstoff activer Sauerstoff gebildet wird, der dann oxydirt, wenn das Blech in Indiglösung gestellt wird. Oben wird diese durch Oxydation gelb, unten durch Reduction farblos, während sie in der Mitte blau bleibt. Der Wasserstoff ist immer activ, wenn er aus einer Verbindung frei wird und wird dann den anwesenden Sauerstoff activ machen; auf die Bildung des ersteren sind unter andern zurückzuführen die Entstehung von Ammoniumnitrit beim Verbrennen von reinem Wasserstoffgas. Aehnlich wie der Wasserstoff dürften auch andere Körper auf den inactiven freien Sauerstoff reducirend einwirken, so Phosphor, Magnesium, Zink, Eisen. Eben solcher activer Wasserstoff wird aber auch bei der Fäulnifs frei, und wird, so lange Sauerstoff anwesend ist, diesen reduciren, d. i. activ machen, später erst kann Reduction der faulenden Stoffe eintreten, während anfangs Oxydation derselben stattfinden mufs. Verwesung ist die vereinte Thätigkeit des Fäulnifsfermentes und des durch die Fäulnifs activ gemachten atmosphärischen Sauerstoffs. Da

(1) Siehe auch JB. f. 1877, 815 und 996. Aufserdem wurde Chinon in Chinhydron übergeführt.

letzterer nur zum Theil die faulende Masse durchdringen kann, wird dieselbe an der Oberfläche auch Oxydationsprocesse erleiden, während in den tieferen Schichten Reductionsvorgänge sich abspielen können. Durch Einflufs des Sauerstoffs wird in verwesenden Stoffen an der Oberfläche eine reichliche Entwickelung niederer Organismen herbeigeführt, die wieder in besonderer Weise wirken können, wodurch eine abermalige Complication eintreten wird. Daraus folgt, dafs beim Studium der Gährungsprocesse zum mindesten durch Abhaltung des Sauerstoffs eine Vereinfachung der Reactionen herbeigeführt werden mufs. Aufserdem wäre es wünschenswerth, den gebildeten activen Wasserstoff in einer Art abzuleiten. Dafs die Lebensprocesse mit den Fäulnifsprocessen in nächster Beziehung stehen, dafür beruft sich Hoppe-Seyler auch auf E. Mitscherlich (1).

A. Downes und Th. P. Blunt (2) constatiren, dafs das Sonnenlicht der *Entwickelung* von *Fäulnifsorganismen* schädlich sei, ja letztere direct tödte. Dieser Einflufs äufsert sich insbesondere im directen Lichte, ist aber auch im diffusen nachweisbar und dürfte den chemisch wirksamen Spectralstrahlen zuzuschreiben sein.

J. Lister (3) spricht in einem längeren Vortrage über Gährung, dessen Details im Auszuge schwer wieder zu geben sind, die Vermuthung aus, dafs auch *ultramikroskopische Gährungsorganismen* existiren.

J. Tyndall (4) bestätigt, dafs man auch nach der Methode von F. Schulz (5) (Waschen mit Wasser) *Luft* von *Organismen* befreien könne.

P. Miquel (6) untersuchte die in der *Luft* schwebenden *Organismen*. Mit Hülfe Seines Apparats konnte Er nachweisen, dafs die Zahl derselben pro Cubikmeter zwischen 500 und 120000

(1) Cl. Bernard, Leçon sur les phénomènes de la vie communs aux animal et vegetaux. Paris 1878, p. 176. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 8, 512. (3) Pharm. J. Trans. [3] 8, 555 und 572. — (4) Lond. R. Soc. Proc. 27, 99. — (5) Pogg. Ann. f. 1836. — (6) Compt. rend. 86, 1552.

schwankt. Es hat sich die Gesetzmäfsigkeit herausgestellt, dafs die Durchschnittszahl derselben im Winter klein ist, im Frühjahr rapid zunimmt, um im Sommer nahezu stationär zu bleiben, worauf im Herbst eine Abnahme eintritt. In Folge eines Regens tritt eine oft überraschend grofse Vermehrung der Organismen ein, die das zehn- bis zwanzigfache betragen kann. Es sind also Temperatur und Feuchtigkeitsgrad, von localen Einflüssen abgesehen, die Hauptursachen besagter Variation.

Derselbe (1) fand, dafs steril gemachter *Weinmost* der freien Luft ausgesetzt in *Gährung* überging und zwar in Folge der Uebertragung von Hefekeimen durch Insecten; wurden letztere abgehalten, trat wohl Schimmelbildung, aber nicht Gährung ein. Als steril gemachter Most in Gefäfsen eingeschlossen, dann letztere geöffnet und wieder geschlossen wurden, trat nur in einigen Gährung ein. Er zieht daraus den Schlufs, dafs unstreitig in vielen Fällen in der Luft enthaltene Keime die Gährung herbeiführen können, nicht aber immer müssen. Den Hefekeimen sehr ähnliche Organismen der Pariser Atmosphäre führten keine Alkoholgährung herbei, waren also möglicherweise andere Organismen, oder es wurde ihre Wirkung durch gleichzeitig anwesende Schimmelpilze verhindert.

v. Nägeli und O. Loew (2) haben die chemische *Zusammensetzung* der *Hefe* untersucht. Wird Hefeschlamm mit Alkohol zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, später bei 60 bis 65° behandelt, dann heifs filtrirt, so scheidet sich ein flockiger Körper ab, der durch Einengen der Lösung reichlicher erhalten wird, der in allen Eigenschaften den Proteïnsubstanzen ähnelt, insbesondere an das *Glutencaseïn* der Getreidearten von Ritthausen (3) erinnert. Sehr bemerkenswerth ist, dafs er schon mit 1 bis 2 Proc. Kalilauge behandelt Schwefelwasserstoff abspaltet. Die alkoholische Lösung enthielt aufserdem Pepton und zwar das *c-Pepton* von Meifsner, *Bernsteinsäure*, *Leucin*,

(1) Compt. rend. **87**, 759. — (2) Ann. Chem. **193**, 322; J. pr. Chem. [2] **17**, 403. — (3) JB. f. 1872, 793.

Traubenzucker und *Glycerin*. Hefe mit Aether behandelt lieferte nicht die Spur von *Lecithin* oder *Neurin*, sondern nur *Cholesterin*. Der Fettgehalt der Hefe dürfte bisher immer zu niedrig erhalten worden sein, da die gewöhnliche Aetherextraction in Folge der Natur der plasmareichen Hefezelle kaum vollständig durchgeführt werden kann. Das gewählte Verfahren war, dafs bei 100° getrocknete Hefe einigemal mit concentrirter Salzsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, die resultirende schwarze Masse, in der die Hefezellenwand ganz zerstört ist, mit Wasser gewaschen, dann mit warmem Alkohol digerirt wurde. Hierauf wurde mit Aether ausgezogen; der Destillationsrückstand der alkoholischen und ätherischen Lösung mit Chloroform behandelt, gab an letzteres die gebildete Fettsäure ab, die zum gröfseren Theil Oelsäure war. So wurden 4,6 Proc. Fettsäure gleich 5,29 Proc. Fett (die Säure als reine Oelsäure in Rechnung gezogen) erhalten, während die directe Extraction mit Aether nur 1,85 Proc. flüssiges Fett lieferte. — Mehrere Versuche, durch Extraction mit Glycerin und Fällen mit Alkohol ungeformte Fermente auszuziehen, lieferten blofs solche, die lediglich Rohrzucker invertirten, also *Invertin* waren. Das von Barth dargestellte *Invertin* (1) dürfte mit viel Pflanzenschleim verunreinigt gewesen sein, wofür auch der auffallend niedrig gefundene Stickstoffgehalt spricht. Das *Nuclein* aufzufinden, das nach Hoppe-Seyler (2) in der Hefe vorkommt, gelang nicht. Nach Hoppe-Seyler's Verfahren wurde statt dessen Eiweifs mit geringer Beimengung von Calcium- und Magnesiumphosphat erhalten. — Hefe, welche ein Jahr lang mit Wasser in Berührung gehalten, dem 1 Proc. Phosphorsäure zugesetzt ist, um die Wirkung von Spaltpilzen zu verhindern, oder sehr oft wiederholt mit Wasser ausgekocht, giebt etwa 37 Proc. ihrer Trockensubstanz an das Wasser ab. Diese Lösung enthält aufser Pepton noch eine den Kohlehydraten nahestehende Substanz, den *Sprofspilzschleim*. Nägeli erörtert ausführlich, dafs dieser nicht aus dem Zell-

(1) Dieser JB. S. 1032. — (2) Handb. physiol.-chem. Analyse S. 263.

inhalte, sondern aus der Membran stammt, die zum Aufquellen gebracht wird, worauf der so gebildete Schleim mechanisch herausgeprefst wird. Er hält es weiter für sehr wahrscheinlich, dafs der Zellinhalt Kohlehydrate in nennenswerther Menge nicht enthält. — Was die Extraction der Hefe mit heifsem Wasser betrifft, so nimmt in den aufeinanderfolgenden Extracten die Menge des Schleims relativ zu, die an Stickstoff und Aschenbestandtheilen ab. Der Pilzschleim wird dadurch isolirt, dafs mit Bleiessig zunächst Phosphorsäure, dann a- und b-Pepton ausgefällt und das entbleite Filtrat heifs mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt wird. Die ausgeschiedene zähe Masse wird durch wiederholtes Lösen in warmem Wasser und Ausfällen mit Alkohol rein und völlig weifs erhalten; die alkoholischen Flüssigkeiten enthalten vorzüglich c-Pepton, einen syrupösen Körper und etwas Leucin. — Der Sprofspilzschleim (schon von Béchamp (1) aufgefunden) ähnelt sehr dem *Dextron*, giebt wie dieses mit alkalischer Kupferlösung einen käsigen blauen Niederschlag, das Drehungsvermögen ist jedoch verschieden; für Dextron + 223°, für Hefeschleim + 78°. Letzterer ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwierig löslich. Durch Pergamentpapier diffundirt er äufserst langsam, reducirt Fehling'sche Lösung nicht, wird durch Gerbsäure und Borax nicht gefällt, ebenso nicht durch Bleiessig, durch letzteren aber nach Zusatz von Aetzkali. Jod wird langsam unter Braunfärbung gelöst, verdünnte Säuren wandeln ihn nur langsam in Glucose um. Salpetersäure verwandelt den Schleim zuerst in eine syrupöse Säure (Zuckersäure?), dann in Oxalsäure; Schleimsäure entsteht nicht. Bei 100° getrocknet besitzt er die Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_{17} = 3(C_6H_{10}O_5) + 2H_2O$. Die Cellulose der Sprofshefe konnte durch Einwirkung von Kalilauge, dann von mäfsig starker Salzsäure nahezu frei von Stickstoff erhalten werden, allerdings unter grofsem Verlust, in Folge von Zuckerbildung; bei Versuchen, die der Hefe beigemengten Albumi-

(1) Compt. rend. 74, 186.

nate durch Chlorkalk oder chlorige Säure zu zerstören, wurde auch die Cellulose stark angegriffen. Durch Pepsinverdauung wurden die Albuminate nur sehr allmählich und unvollständig gelöst; ein Versuch, durch Pankreasverdauung zum Ziel zu gelangen, schlug wegen Entwickelung von Spaltpilzen fehl. Die reine *Hefencellulose* ist ganz unlöslich in Kupferoxydammoniak, wird von Säuren aber ziemlich leicht angegriffen. Das entgegengesetzte Verhalten zeigte die *Cellulose* der *Essigmutter (Mycoderma aceti)*, die wie die erstere rein dargestellt wurde. Sie bildet weifse bis röthliche papierdünne Massen von leichtem Glanze, die von kochender Salpetersäure langsam angegriffen, von concentrirter Schwefelsäure unter Bräunung und Zuckerbildung allmählich gelöst werden. Kupferoxydammoniak löst sie vollständig, wenn auch viel langsamer wie Filtrirpapier. Die Zusammensetzung der letzteren entspricht gut der Formel $C_6H_{10}O_5$. — Die genaue Untersuchung der durch Involution der Hefe (etwa 530 g Trockensubstanz in 9,15 l H_2O, mit 91,5 g Phosphorsäure 12 Monate in einer zu $^2/_3$ gefüllten Flasche) entstandenen Producte zeigte, dafs 198 g in wässerige Lösung gegangen waren, die relativ stickstoffreicher sind als die ursprüngliche Hefe. Isolirt wurden : a-, b- und c-*Pepton, Leucin, Guanin, Sarkin, Pilzschleim*, geringe Mengen *Albumin, Kohlensäure, Alkohol* und *Traubenzucker,* vielleicht waren auch Spuren von *Inosit* und *Bernsteinsäure* im Extract enthalten.

F. Hoppe-Seyler (1) hält O. Loew gegenüber (2) die von Ihm schon früher (3) ermittelte Existenz von *Lecithin* und *Nucleïn* in der *Hefe* aufrecht.

W. Odermatt (4) hat die Mengen von gebildetem *Phenol* und *Indol* bei der *Fäulnifs* verschiedener *Eiweifs*körper, wie Hühnereiweifs, Ochsenpankreas, Bluteiweifs, Muskelfleisch und Blutfibrin, derartig bestimmt, dafs die faulenden Flüssigkeiten mit Essigsäure versetzt destillirt wurden, bis das Uebergehende

(1) Zeitschr. physiol. Chem. **2**, 427. — (2) Dieser JB. vorhergehende Mittheilung. — (3) Med.-chem. Untersuchungen von Hoppe-Seyler. Berlin 1866, S. 142. — (4) J. pr. Chem. [2] **18**, 249.

durch Bromwasser sich nicht mehr trübte, welches, wie Er fand, nicht nur auf Phenol, sondern auch auf Indol sehr empfindlich reagirt, indem ein gelblicher, jedoch amorpher Niederschlag entsteht. Das Destillat wurde nach dem Neutralisiren mit Kalk mit dem gleichen Volumen Aether ausgeschüttelt, letzterer auf einen kleinen Rest abdestillirt, mit etwas verdünnter Kalilauge und nicht zu wenig Wasser versetzt und durch Destillation das Indol verflüchtigt, das mit rother rauchender Salpetersäure gefällt, als $C_8H_7N_2O_2$ [siehe Nencki (1)] gewogen wurde; der Retortenrückstand sodann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und abermals destillirt, lieferte das Phenol, das in Tribromphenol übergeführt und als solches gewogen wurde. Es zeigte sich hierbei, daſs die entstandenen Procentmengen der zwei Substanzen je nach Art des Eiweiſses sehr verschieden sind, daſs allgemein die Menge des Indols in den ersten 8 bis 12 Tagen wächst, dann jedenfalls durch Verflüchtigung abnimmt, die Menge des Phenols erst später zunimmt, durchaus nicht parallel mit der des Indols anwächst, wie Baumann (2) angab. Die zu höchst erhaltene Phenolmenge übersteigt die von Baumann angegebene um mehr als das 16fache. Versuche haben nachgewiesen, daſs das Phenol nicht etwa aus erstgebildetem Indol entsteht, so daſs es scheint, daſs Phenol durch sehr langsamen Zerfall des Eiweiſses entstehe und (nebenbei bemerkt) in einer nicht flüchtigen Form in der faulenden Flüssigkeit anwesend sei.

Ch. Richet (3) zieht aus Versuchen über die saure Gährung der *Milch* den Schluſs, daſs das Milchsäureferment auf Milchzucker nur einwirkt, wenn stickstoffhaltige Substanzen, wie Lactoproteïn u. s. w. gleichzeitig in Lösung sind und daſs die Gährung durch erleichterten Sauerstoffzutritt wesentlich beschleunigt und reichlicher wird.

L. Boutroux (4) beschäftigte sich mit demselben Gegenstand. Es gelang Ihm, das *Ferment* zu isoliren und nachzu-

(1) JB. f. 1875, 879. — (2) JB. f. 1877, 914, 972. — (3) Compt. rend. 86, 550. — (4) Ebendaselbst 86, 605.

weisen, daſs es sich auch in Invertzucker oder Glucoselösung bei gleichzeitiger Anwesenheit von stickstoffhaltigen Nährmitteln, wie Molke, Hefeabkochung, Malz- sowie Heuauszug vermehre, so gut wie nicht aber in Rohrzuckerlösungen. Anwesenheit von Säuren verhindert nicht, aber erschwert einigermaſsen die Entwickelung. In einer Kohlensäureatmosphäre entwickelt es sich nicht, stirbt jedoch nicht ab. Es ist leicht nachweisbar, daſs bei der Gährung Sauerstoff nothwendig ist und auf 4 Vol. desselben 1 Vol. Kohlensäure, sonst aber keine anderen Gase sich entwickeln, daſs weder Alkohol noch flüchtige Säuren gebildet werden. Das Ferment wirkt auch auf Mischungen von Hefeauszug mit Alkohol, oder mit Glycol, in welchem Fall andere Säuren entstehen. Höchst wahrscheinlich ist es identisch mit Mycoderma aceti, welches also je nach Natur seiner Nährflüssigkeiten dieselben in je einer bestimmten Richtung zu spalten vermag.

M. Barth (1) hat das von E. Donath (2) dargestellte *Invertin*, welches übrigens früher schon von Dubrunfaut (3) und Liebig (4) beschrieben, von F. Hoppe-Seyler (5) aus der Hefe abgeschieden wurde, näher untersucht. Es wird dargestellt, indem frische Preſshefe bei höchstens 40° getrocknet, die staubige Masse dann fein zerrieben und durch 6 Stunden auf 100 bis 105° erhitzt wird. Hierbei wird das Hefeeiweiſs unlöslich, die Hefezellwand zerrissen, das Invertin aber nicht zersetzt, wie dieſs ja für das *Pankreasferment* von Hüfner (6), von Schmidt (7) für das *Emulsin* und in diesem JB. S. 1035 von Krauch für die *Diastase* gleichfalls nachgewiesen wurde. Die erkaltete Masse wird mit Wasser angerührt, der wässerige gelbbraune klare Auszug in das 5- bis 6fache Volum Alkohol gegossen, worauf ein flockiger Niederschlag entsteht, der mit Alkohol gewaschen, gepreſst, in Wasser gelöst und wieder mit Alkohol gefällt und gewaschen wird. Er ist dann frei von

(1) Ber. 1878, 474. — (2) JB. f. 1875, 897. — (3) J. pr. Chem. [1] 14, 384. — (4) In der JB. f. 1870, 888 angeführten Abhandl. — (5) Ber. 1871, 810 (Corresp. von d. Naturforscherversammlung in Rostock). — (6) JB. f. 1872, 849. — (7) Legumin und Emulsin. Inauguraldissertation. Tübingen 1871.

Eiweifs, das eventuell durch einmalige Wiederholung der beschriebenen Operation entfernt werden kann. Schliefslich wird mit absolutem Alkohol gewaschen. Nach dem Trocknen im Vacuum erhält man ein schneeweifses, vollkommen wasserlösliches Pulver; wird nicht sorgfältig mit absolutem Alkohol das hartnäckig anhaftende Wasser verdrängt, eine braune hornartige Masse, die nur theilweise löslich und völlig unwirksam ist. Auch langes Stehen unter Alkohol zersetzt das Invertin theilweise. Die Lösung des reinen Invertins reagirt neutral, wird mit Essigsäure und Kochsalz versetzt nicht trüb und giebt mit Kupferlösung und Natronlauge versetzt keine Peptonreaction. Bleiessig bewirkt einen weifsen, in Essigsäure nicht, doch in Salzsäure löslichen Niederschlag, Kupferlösung eine geringe, Quecksilberoxydulsalz eine weifse in Säuren lösliche, Ferrocyankalium und Eisenchlorid keine Fällung. *Leucin* konnte durch Kochen mit Schwefelsäure nicht erhalten werden. Es enthält viel Asche, Phosphate des Kaliums, Calciums und Magnesiums, die nur sehr schwierig zu entfernen sind und die Barth trotzdem als blofse Verunreinigung ansieht. Die Analysen auf aschefreie Substanz umgerechnet ergaben im Mittel (1) : 43,9 C, 8,4 H, 6 N, 0,63 S, 41,17 O Proc. Der Schwefel ist weder nach dem Kochen mit Aetznatron durch Nitroprussidsalz, noch durch alkalische Bleilösung nachweisbar, mithin in organischer Bindung. Nach seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung ist das Invertin den Albuminaten nicht zuzurechnen. Die Wirksamkeit des Invertins auf Rohrzuckerlösung wurde durch eine Reihe von Versuchen bestimmt. Es genüge hier anzuführen, dafs es um so günstiger wirkt, je verdünnter die Lösung ist, und dafs es etwa die 760-fache Gewichtsmenge an Invertzucker zu bilden im Stande ist. Jedenfalls wirkt es auch langsamer und schwächer wie andere Fermente, vor allem das Emulsin.

E. Donath (2) wendet sich gegen eine Bemerkung, die

(1) Weifses Pulver; die hornartige braune Masse (siehe oben) gab für den Kohlenstoff und zwar um etwa 2 Proc. abweichende Werthe. — (2) Ber. 1878, 1089.

die vorige Arbeit Ihn (1) betreffend enthält und hebt vor allem hervor, dafs die Asche des Invertins, sowie anderer Fermente, für ihre Wirkung wesentlich sein könne.

C. Zulkowsky (2) hat die *Diastase* durch Ausziehen von grob geschrotetem Malz, das von den Keimen befreit, zuvor mit kaltem Weingeist behandelt, dann wieder getrocknet wurde, mit Glycerin und Fällung des mit Wasser verdünnten Glycerinextractes mit Aether-Alkohol in weifsen Flocken erhalten, die getrocknet eine kreideähnlich aussehende Substanz darstellten, welche in Wasser nur theilweise löslich war. Ihre wässerige klebrige Lösung, die auch stark schäumte, verflüssigte Stärke bei 40° rasch. So bereitet enthielt sie noch etwas Eiweifs und Peptone. Durch Wiederauflösen in Wasser und Fällen mit absolutem Aether-Alkohol konnte die Diastase ganz rein und vollständig wasserlöslich erhalten werden. Die Analysen lieferten 47,57 C, 6,49 H, 5,14 N, 3,16 Asche, 37,64 Proc. O + S. Die unreine Diastase war etwas kohlenstoffärmer und beträchtlich stickstoffreicher. Es ist bemerkenswerth, dafs die Diastase von allen ungeformten Fermenten den kleinsten Aschegehalt besitzt.

Bei Anwendung des oben mitgetheilten Verfahrens auf getrocknete Rübenschnitzel isolirte Zulkowsky einen Körper, den Er für ein ungeformtes *Ferment* und identisch mit der von Scheibler (3), Borschtschoff (4) u. A. im *Runkelrübensaft* beobachteten froschlaichartigen Rüben*gallerte* hält. Die mittlere Zusammensetzung der, wie Zulkowsky selbst hervorhebt, noch unreinen Substanz wurde zu 41,03 C, 5,60 H, 5,70 N, 14,70 Asche, 32,97 O + S (?) ermittelt. Angaben, ob der Körper wirklich fermentös wirkt und wie sonst seine Eigenschaften sind, fehlen gänzlich.

M. Baswitz (5) weist nach, dafs die *Diastase*, ähnlich wie es Nasse (6) für das *Invertin* und das Speichelferment gefun-

(1) JB. f. 1875, 897. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, Maiheft. — (3) Zeitschr. Ver. deutsch. Rübenzuckerfabr. 1874, 309. — (4) Ebendaselbst 1876, 788. — (5) Ber. 1878, 1448. — (6) Pflüger's Arch. 15, 471.

den hat, auf Stärke bei Kohlensäuregegenwart und der consequent eingehaltenen Temperatur von 55° rascher verzuckernd wirkt; die bei Kohlensäurezutritt gebildete Zuckermenge ist gröfser, als die bei Kohlensäureabschlufs erhaltene, in allen Fällen tritt nach $2^1/_2$ bis 4 Stunden ein Maximum der Zuckerbildung ein, auch wenn viel überschüssige Stärke anwesend ist. Das Maximum ist bei 0° kleiner als es die zwei Umsetzungsfermente für Stärke nach O'Sullivan (1) und Märcker (2) erfordern würden.

Märcker (3) bespricht eine Reihe von in früheren Jahresberichten bereits mitgetheilten Untersuchungen (4), die Einwirkung von *Diastase* auf *Stärke* betreffend.

P. Miquel (5) beschreibt ausführlich die Versuche, mit Hülfe deren es Ihm gelang, das *organisirte Harnferment* in der atmosphärischen *Luft* nachzuweisen. Es gehört zu den Anärobien.

P. Muller (6) erörtert die Umstände und die *Fermente*, unter deren Einflufs das Verderben von sonst normal vergohrenen Bieren eintritt.

C. Krauch (7) hat eine Reihe von Pflanzentheilen auf die Anwesenheit von *ungeformten Fermenten* geprüft. Die Untersuchung auf diese wurde vorerst nach der Wittich'schen (8) Methode (Ausziehen mit Glycerin), als es sich aber herausstellte, dafs Diastase durch Salicylsäure in ihrer Wirkung nicht beeinträchtigt wird, nach Erlenmeyer (9) durch Extraction mit salicylsäurehaltigem Wasser vorgenommen. Die zweite Methode liefert die Fermente reichlicher und reiner. Letztere wurden in allen Fällen auf ihr Verhalten gegen Stärke, gegen Oele und Eiweifsstoffe geprüft. Krauch theilt gleichzeitig Versuche von H. Will mit, welcher fand, dafs ungekeimte *Piniensamen* kein peptonisirendes, wohl aber ein diastatisches Ferment enthalten, ebenso

(1) JB. f. 1876, 838. — (2) JB. f. 1877, 900. — (3) Landw. Vers.-Stat. **22**, 69. — (4) JB. f. 1876, 839; f. 1877, 900. — (5) Bull. soc. chim. [2] **30**, 387. — (6) Bull. soc. chim. [2] **30**, 553. — (7) Landw. Vers.-St. **22**, 77. — (8) JB. f. 1870, 894. — (9) Münch. Acad. Ber. 1875, **5**, 82.

die ungekeimten Samen von *Zea Mays*, sowohl im Keim als auch im Endosperm. Ein diastatisches Ferment wurde noch von Will in den *Bohnenkeimen*, nicht aber in den *Mandeln* nachgewiesen. Krauch's Untersuchungen erstreckten sich auf folgende Objecte : *Rofskastanie;* zwei- bis dreijährige Zweige derselben enthalten ein diastatisches Ferment nur im Holz, und zwar sowohl in der Ruhe- (Februar), als in der Entwickelungsperiode (April), in letzterer von gröfserer Energie. *Birke;* enthält zu keiner Zeit ein Ferment. *Küchenzwiebel;* enthält in allen Perioden das diastatische Ferment und in allen Theilen mit Ausnahme der Wurzeln. *Kartoffel;* die ruhende enthält kein, die austreibende überall ein diastatisches Ferment. Im Zwiebel- und Kartoffelsaft wurde Ameisensäure nachgewiesen. *Gerste;* die ungekeimte Gerste enthält, früheren Angaben v. Wittich's entsprechend (1), ein diastatisches Ferment, das nur weniger energisch wirkt, als das der gekeimten, was v. Gorup-Besanez nach mündlicher Mittheilung gleichfalls bestätigt fand. Das diastatische Ferment der *Maiskörner* findet sich fast ausschliefslich im Keim und Schildchen, fast nicht im Endosperm. Ein solches ist auch in den *Kürbiskernen* enthalten, das der ungekeimten wirkt schwach, das der gekeimten etwas energischer. — Eiweifs- und fettzersetzende Fermente wurden in keinem Falle nachgewiesen. — *Diastase*, nach Duquesnel bereitet, zuerst bei 40°, dann über Schwefelsäure getrocknet, stellt ein gelbes, vollkommen wasserlösliches Pulver dar, dessen Analyse folgende Zahlen lieferte : 45,68 C, 6,90 H, 4,57 N, Asche 6,08, 36,77 O + Spur S, die also von denen, die Hüfner (2) für das Pankreasferment und Ritthausen (3) für das Gersteneiweifs fand, sehr abweichen. Von ersterem unterscheidet sie sich dadurch, dafs sie auch nach langem Trocknen über Schwefelsäure bei darauf folgendem Erhitzen noch Wasser abgiebt (bis 100° 5,88 Proc., bis 125° 7,61 Proc.). Diastase kann trocken

(1) Pflüger's Arch. 8, 339. — (2) JB. f. 1872, 849; J. pr. Chem. [2] 5, 377. — (3) Ritthausen, Eiweifskörper, S. 112.

noch höher (bis 125°) als Pankreasferment erhitzt werden, ohne die Wirkung vollständig zu verlieren. Nach der v. Wittich'schen Methode bereitete Diastase gab andere Procentzahlen (55,58 C, 8,24 H, 6,13 N, 4,46 Asche) und dürfte, wenn gleich aschefreier, mit anderen organischen Substanzen verunreinigt sein.

Lacerda (1) glaubt, daſs die tödtlichen Wirkungen des *Schlangen*giftes nicht Folge eines in diesem enthaltenen löslichen *Fermentes*, sondern eines *organisirten* sind, das Er bei Untersuchung chloroformirter Schlangen auffand, dessen Entwickelung Er beobachten konnte, wie Er es ausführlich beschreibt. Alkohol soll Antidot sein.

Quatrefages (2) hebt ferner hervor, daſs vorstehende Mittheilung noch mit Vorsicht aufzunehmen sei.

Wittmack (3) hat im Safte der Früchte von *Carica papaya* ein *pepsinähnliches Ferment* gefunden, das energisch auf Eiweiſskörper einwirkt, Milch gerinnen macht, bei einer höheren Temperatur (60 bis 65°) wirkt als Pepsin und in kürzerer Zeit. Der filtrirte Saft wird beim Kochen nicht coagulirt und von Mineralsäuren, von Quecksilberchlorid und -jodid, sowie von Bleiacetat, nicht aber von Kupfervitriol und Eisenchlorid gefällt.

S. H. Vinnes (4) hat das *Ferment* der *fleischfressenden* Pflanzen Nepenthes hybrida und N. gracilis untersucht und kommt zu denselben Resultaten wie v. Gorup-Besanez und H. Will (5).

(1) Compt. rend. **87**, 1093. — (2) Ebendaselbst **87**, 1095. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **9**, 449. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 596. — (5) JB. f. 1876, 866.



Analytische Chemie.

Allgemeines.

A. Ladenburg (1) hat, wie schon S. 36 mitgetheilt, Bestimmungen und Vorlesungsversuche über den *absoluten Siedepunkt* veröffentlicht. Letztere wurden für niedrig siedende Flüssigkeiten (SO_2, NO_2, Cl_2, Aether), in Glasröhrchen von 1 bis 4 mm lichter Weite und 2 bis 3 mm Glasstärke vorgenommen, welche nach dem Austreiben der Luft durch Kochen des Inhalts zu einer umgebogenen Spitze ausgezogen und mittelst derselben in ein Rohr gehangen wurden, durch welches der Dampf einer hochsiedenden Flüssigkeit (Anilin u. s. w.) strömte. Die Ueberführung in den Gaszustand erkennt man an dem Verschwinden des Flüssigkeitsmeniscus. Läfst man sodann (nach dem Ueberhitzen) erkalten, so bildet sich ein Nebel, an welcher Bildung gleichfalls die Temperatur des absoluten Siedepunkts erkannt wird.

P. Casamajor (2) giebt einige *Beiträge* zur *Löthrohrchemie* und beschreibt Geräthschaften dazu, über welche indefs schon zumeist (3) wie auch über den Nachweis des *Blei's* berichtet wurde (4).

(1) Ber. 1878, 818. — (2) Chem. News **38**, 13, 51; Monit. scientif. [3] **8**, 1057. — (3) JB. f. 1875, 1006. — (4) Cornwall, JB. f. 1876, 1003.

F. Becker (1) macht darauf aufmerksam, dafs man für die *Wägung im Vacuum* eine Correction anzubringen habe, die sich aus $x = w_1 - w$ zusammensetzt, wenn w gleich dem augenscheinlichen und w_1 gleich dem wahren Gewicht des Körpers ist. Wird das augenscheinliche Gewicht = 1 g gesetzt, so ist $x = \frac{c}{y} - \frac{c}{d}$, worin c = dem Gewicht von 1 ccm Luft, y = dem spec. Gewicht des Körpers und d = dem spec. Gewicht der Gewichte ist. — Auch für Temperaturänderungen im Vacuum ist eine Correction nach der Gleichung :

$$x_1 = C_0 \ (t \ 0{,}00366) \left(\frac{1}{y} - \frac{1}{d}\right)$$

anzubringen, wenn C_0 gleich dem Gewicht von 1 ccm Luft bei 0° ist.

A. W. Clark (2) berechnet nach einer ähnlichen Formel, wie sie Popper (3) gegeben hat, das Gewicht von *Niederschlägen*, ohne diese vorher ausgewaschen und getrocknet zu haben. — Volney (4) erhebt für dieses Verfahren Prioritätsansprüche, C. F. Cross (5) und C. W. Folkard (6) machen dazu Bemerkungen, in welchen Sie darauf die Aufmerksamkeit lenken, dafs man von verschiedenen Niederschlägen, welche bei verschiedenen Temperaturen und Umständen verschiedene Hydrate bilden, das spec. Gewicht nicht kennt.

F. A. Gooch (7) empfiehlt zum *Trocknen* von *Niederschlägen* einen Platintiegel, dessen Boden fein durchlöchert ist und der mit Hülfe eines Gummirings in einem Trichter sitzt, der zum vorhergehenden Auswaschen mit einer Bunsen'schen Pumpe versehen ist. Auf dem durchlöcherten Tiegelboden liegt noch sorgfältig aufgegebener und sodann ausgeglühter Asbest.

P. Spence und A. Esilman (8) empfehlen zur Entdeckung *freier Mineralsäuren* in Salzen, die eine saure Reaction

(1) Sill. Am. J. [3] **16**, 265. — (2) Chem. News **37**, 109. — (3) JB. f. 1877, 1033. — (4) Chem. News **37**, 160. — (5) Daselbst, 116. — (6) Daselbst, 158. — (7) Chem. News **37**, 181. — (8) Chem. Soc. J. 1878, **33**, 298; Chem. News **37**, 211, 237.

besitzen, eine Lösung von essigsaurem Eisenoxyd, welche durch die freien Säuren gebleicht wird. Man verwendet dazu eine Auflösung von 10 Thl. Eisenalaun und 8 Thl. krystallisirtem essigs. Natrium in 1000 Thl. angesäuertem Wasser (einer Mischung von 920 Thl. Wasser und 80 Thl. 25 procentiger Essigsäure). Um quantitative Bestimmungen hiermit auszuführen benutzt man Vergleichsflüssigkeiten von essigs. Eisen, die man mit einer bestimmten Menge Normalschwefelsäure entfärbt. Die Proben zerreibt oder versetzt man mit der verdünnten Essigsäure.

E. T. Hardman (1) empfiehlt eine starke Lösung von *Jodkaliumquecksilberjodid* (Sonstadt's Lösung), die ein hohes Gewicht (2,4 bis 3,01) zeigt, zur mechanischen Trennung von *Mineralien.* — E. Sonstadt (2) und A. H. Church (3) machen dazu Bemerkungen.

H. C. Sordy (4) schlägt für die *Mineralanalyse* die Anwendung des Refractometers vor zur mikroskopischen Untersuchung. Durch den Brechungsexponenten ist es möglich, die Natur des Minerals zu erkennen.

W. A. Ross (5) benutzt ein Gemenge von Borsäure und Phosphorsäure zur qualitativen *Löthrohranalyse* der *Zeolithe.* Bildet die geschmolzene Masse eine klare Perle, so hat man es mit einem alkalischen Thonerdesilicat; bildet sie eine milchige, so hat man es mit einem wenig kalkhaltigen und bildet sie endlich eine schleimartige (?) Perle mit opaken oder klaren Körnchen, so hat man es mit einem stark kalkhaltigen oder zugleich magnesiumhaltigen, aber aluminiumfreien *(Apophyllit, Wollastonit)* Zeolith zu thun.

O. Lietzenmayer (6) fand (7), dafs der bei der Reduction von Kupferspiralen zur Elementaranalyse verwendete Wasserstoff von diesen energisch zurückgehalten wird, so dafs er erst beim Glühen der Spiralen entweicht. Es ist daher für die

(1) Chem. News **37**, 108, 152. — (2) Daselbst, 120. — (3) Daselbst, 160. — (4) Chem. News **37**, 150. — (5) Chem. News **38**, 206, 236. — (6) Ber. 1878, 306. — (7) Auch nach eigenen Beobachtungen. *F.*

Analyse geboten, die reducirten Spiralen eine Zeit lang in reinem, an einem Ende offenen Rohr für sich zu erhitzen, bis sie nach einer vorübergehend dunklen (durch anfängliche oxydirende Wirkung der umgebenden Luft) wieder eine helle Kupferfarbe (durch Entweichen des Wasserstoffs bei dieser höheren Temperatur) angenommen haben.

Erkennung und Bestimmung anorganischer Substanzen.

H. Bunte (1) hat eine *Bürette* für *Gasanalysen* beschrieben, welche Er nach einer Modification (2) auch für die Bestimmung des *Wasserstoffs* in Gasgemischen nutzbar machte. Dieser wird hiernach, nachdem die absorbirbaren Gase (CO_2, CO) durch die entsprechenden Medien, als Kalilauge, Kupferchlorür fortgeschafft sind, durch Ueberführen über eine glühende Spirale von Palladiumdraht (3) mit Luft oder auch Sauerstoff verbrannt. Die Anordnung des Apparats muſs aus der Originalabhandlung ersehen werden.

G. W. Wigner (4) macht Bemerkungen über *Wasseranalysen* und empfiehlt die Aufstellung von Normalscalen für die Unreinigkeiten in Trinkwässern.

T. Jones (5) fand, daſs Wasser, welches anfänglich frei von Ammoniak sowie von Nitraten und Nitriten war, nach der Filtration durch schwammiges metallisches Eisen freies *Ammoniak* (7,3 Thl. in 1000000 Thl.) enthielt. Er schreibt dieſs der reducirenden Wirkung des Eisens zu, wodurch der Stickstoff der Luft die Quelle des Ammoniaks wird. Hieran schlieſst sich eine lange Discussion, woran sich H. Slater (6), J. Grosjean (7), J. Death (8) und G. Bischof (9) betheiligen.

(1) Dingl. pol. J. **227**, 167. — (2) Ber. 1878, 1128; Dingl. pol. J. **229**, 529. — (3) Coquillion, JB. f. 1877, 1107. — (4) Anal. **3**, 208. — (5) Chem. News **37**, 9, 30, 98. — (6) Daselbst, 19. — (7) Daselbst, 19. — (8) Daselbst **38**, 111. — (9) Daselbst, 79.

J. A. Wanklyn und W. J. Cooper (1) erachten es für zweckmäſsig, bei der Bestimmung der *organischen Substanzen* im *Trinkwasser* durch übermangans. Kalium (2) derart zu verfahren, daſs man von einem Liter Wasser, welches alkalisch gemacht und mit überschüssiger Permanganatlösung versetzt wurde, 800 bis 900 ccm abdestillirt und in dem hinterbliebenen Rückstand durch Eisenlösung den nicht verbrauchten Antheil von Permanganat zurück miſst.

Nach J. M. Eder (3) ist die Wagner'sche Bestimmungsmethode (4) der *Salpetersäure* in *Trinkwässern* nur anwendbar, wenn diese nicht neben einem groſsen Ueberschuſs von organischen Substanzen vorkommt. In diesem Falle ist die Methode von Tiemann (5) vorzuziehen.

A. R. Leeds (6) hat eine *Wasseruntersuchung* des Passaicflusses veröffentlicht. 100000 Thl. desselben enthalten 0,0033 Thl. Ammoniak, 0,293 Thl. Chlor und 0,222 Thl. Salpetersäure. Zur Bestimmung des *Ammoniaks* (7) bediente Er sich einer Vergleichsflüssigkeit, womit durch das Neſsler'sche Reagens (8) eine quantitative *colorimetrische* Prüfung (9) bewirkt wurde. Diese Vergleichsflüssigkeit wurde durch Versetzen von verdünnten Lösungen von Caramel mit etwas Anilinroth erhalten und verwendete Er im übrigen ein Reagensgestell, das mit einem Spiegel versehen war, welcher die Farbentöne der betreffenden (100 ccm fassenden, 6 Zoll hohen) Reagensgläser durch Einschnitte in einer Platte, die sich unterhalb derselben befindet, auf einen zweiten Spiegel wirft, der die Töne dem Auge sichtbar macht. — Für die *Chlorbestimmung* auf volumetrischem Wege hat man den Gehalt des neutralen chroms. Kali's an Chlor in Betracht zu ziehen. — Die Bestimmung der *Salpetersäure* wurde entweder nach dem Thorpe'schen (10) Verfahren vorgenommen, oder die Ver-

(1) Phil. Mag. [5] **5**, 464. — (2) Vgl. Frankland und Armstrong, JB. f. 1868, 839. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 434. — (4) JB. f. 1871, 894 u. f. 1872, 881. — (5) Schulze'sches Verfahren, JB. f. 1873, 906. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 276; Ber. 1878, 1832 (Corresp.). — (7) Vgl. auch Chem. News **37**, 229. — (8) JB. f. 1856, 808 und f. 1867, 841. — (9) JB. f. 1876, 978. — (10) JB. f. 1873, 913.

suchsflüssigkeit mit übermangans. Kali, Kali, fein zertheiltem Zink und schwammigem Kupfer destillirt. Im letzteren Falle, wobei die Salpetersäure wie im ersteren zu Ammoniak reducirt wird, hat man eventuell im übermangans. Kali die vorhandene Menge salpeters. Salze genau festzustellen. [Ammoniak und wahrscheinlich auch der Stickstoff organischer Substanzen wird durch Kaliumpermanganat nicht zu Salpetersäure oder salpetriger Säure oxydirt (1).] Auch durch Destillation in alkalischer Lösung mit Roheisen läfst sich die Salpetersäure in Ammoniak völlig überführen beziehungsweise darin bestimmen; weiches Eisen bewirkt die Ueberführung von nur etwa $^1/_8$ der vorhandenen Salpetersäure. — Durch einen besonderen Versuch wurde noch nachgewiesen, dafs metallisches Kupfer in alkalischer Lösung allein nicht, wohl aber Zink eine Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak bewirkt.

J. Koettstorfer (2) hat mit Hülfe der Chatin'schen Methode (3), wodurch nach Ihm noch 0,004 mg Jod in der dreimillionenfachen Verdünnung nachzuweisen sind, allgemein *Jod* im *Meerwasser* nachgewiesen und zwar bedarf es nur eines Liters des letzteren dazu. In 50 l Wasser des *adriatischen Meeres* sind 1 mg Jod enthalten. Auch im *Seesalz* der Salinen findet sich noch Jod, während das Steinsalz sich völlig jodfrei erweist.

E. Bohlig (4) macht Bemerkungen über *Mineralwasseranalysen,* nach welchen es nicht möglich ist, mit Sicherheit die Vertheilung der Säuren auf die Basen in den Wässern festzustellen, sondern man sich mit der quantitativen Angabe der einzelnen Stoffe begnügen mufs. Zum Beispiel setzt sich Magnesiumcarbonat mit Gyps um, so dafs die Magnesia bei einem gypshaltigen Wasser als Sulfat und nicht als Carbonat in Rechnung kommen müfste und läfst sich bei Gegenwart von kohlens.

(1) Vgl. JB. f. 1877, 825. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 305. — (3) JB. f. 1876, 976. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 301.

Magnesia das Calciumdicarbonat durch Kochen des Wassers nicht völlig zersetzen.

G. C. Wittstein (1) giebt Vorsichtsmaſsregeln an zur Versendung der auf *Kohlensäure* und *Schwefelwasserstoff* zu prüfenden *Mineralwässer*. Die Kohlensäure bindet Er durch eine Lösung von 8 g Chlorbaryum in 24 g wässerigem Ammoniak (0,960 spec. Gewicht), den Schwefelwasserstoff durch eine von 1 g Kupferoxyd in einem Gemenge von 10 g Chlorwasserstoff (1,120 sp. G.) und 20 g Wasser.

G. Daremberg (2) sowie auch A. Lévy (3) führen aus, daſs die Bestimmungen des *Ozons* in der Luft mittelst des Jodstärkepapiers unzuverlässig sind und namentlich nicht für quantitative Bestimmungen taugen. Es existiren in der Luft viele Körper, welche die Färbung des Papiers verhindern; dieses färbt sich nicht den Ozonmengen proportional; am Ufer des Meeres wird es sehr wenig imprägnirt, stärker indeſs beim Einfluſs des Windes; eine Relation endlich zwischen dem Barometerstand und dem Ozongehalt der Luft findet nicht statt.

Die Abhandlung von R. Fresenius (4) über die Bestimmung des *Schwefels* in *Kiesen* und *Abbränden* ist auch in ein anderes Journal (5) übergegangen.

C. Fahlberg und M. W. Iles (6) beobachteten, daſs durch Schmelzen von *Schwefel* mit einem Ueberschuſs von Alkali im Gegensatz zu früheren Beobachtungen [nach welchen ein Gemenge von Schwefelkali und unterschwefligs. Salz entsteht (7)] nur schwefligs. oder ein Gemenge von diesem mit schwefels. Salz sich bildet. Es ist daher möglich, durch ein Oxydationsmittel, als welches Sie Bromwasser empfehlen, das entstandene Sulfit noch in Sulfat überzuführen und somit Schwefel in anorganischen wie organischen Verbindungen *quantitativ* zu bestim-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 247 (Corresp.). — (2) Compt. rend. **86**, 1203, 1346. — (3) Compt. rend. **86**, 1263. — (4) JB. f. 1877, 1067. — (5) Dingl pol. J. **227**, 97. — (6) Ber. 1878, 1187; Zeitschr. anal. Chem. 1878, 497 (Corresp.). — (7) Döpping, Ann. Chem. Pharm. **46**, 174; Keſsler, JB. f. 1847 u. f. 1848, 375; Capaun, J. pr. Chem. **21**, 310; Schiff, JB. f. 1861, 119; Fleck, JB. f. 1862, 664.

men. Man schmilzt zu dem Ende zunächst mit dem Alkali (100 bis 250 : 1 Substanz) allein, löst in Wasser, setzt Bromwasser und sodann Salzsäure hinzu und fällt mit Chlorbaryum. Selbst für Schwefelkiese ist diese Methode zu verwenden. Diese werden anfangs mit concentrirter Kalilauge bei 120° im Rohr behandelt.

Nach W. A. Bradbury (1) ist es zweckmäfsig, den *Schwefel* in *Coaks* durch die Schmelzmethode zu bestimmen und nicht durch die Behandlung mit Salpetersäure, da dieselben ersteren noch in organischer Verbindung enthalten können.

E. Obach (2) hat in einer ausgedehnten Abhandlung die Metallfärbungen zusammengestellt, welche *Quecksilber* und *Kupfer* mit einem, verschiedenen Gehalt an *Schwefel* zeigenden *Schwefelkohlenstoff* geben. Die Grenze des Nachweises (schwach gelbliche Färbung) mittelst Quecksilber ist $^1/_{8000000}$ mg; Kupfer verwendet man am besten als blanken Draht; *Silber* zeigt fast keine Reaction mit der Versuchsflüssigkeit. Fremde Schwefelverbindungen des Schwefelkohlenstoffs wirken auf die Metalle, selbst Quecksilber, nicht ein (3); übrigens beeinflussen diese Verbindungen das Verhalten des freien Schwefels gegen die Metalle nicht. — Auch *Selen*lösung wird durch Quecksilber (Grenze des Nachweises 1 mg Selen im l) und andere Metalle ausgefällt.

J. Grofsmann (4) bestimmt ein Gemenge von *unterschwefligs.* und *schwefligs.* Salz durch die indirecte Analyse mittelst Jod. Bezeichnet man mit x_1 diejenige Menge Jod, welche dem unterschwefligs. und mit y_1 diejenige, welche dem schwefligs. Salz entspricht; ist ferner A gleich der Gesammtmenge des gebrauchten Jods und B gleich der Menge Schwefelsäure, welche das Ganze nach völliger Oxydation liefert, so ist :

$$x_1 = \frac{2\,J}{3\,Na_2SO_4} \cdot B - {}^1/_3\,A \quad \text{und} \quad y_1 = {}^4/_3\,A - \frac{2\,J}{3\,Na_2SO_4} \cdot B,$$

woraus sich x = der Menge unterschwefligs. und y = der Menge schwefligs. Salz durch bekannte Multiplication ergiebt.

(1) Chem. News 29, 147. — (2) J. pr. Chem. [2] 18, 258. — (3) Sidot, JB. f. 1869, 248. — (4) Chem. News 37, 224.

Zur Bestimmung der *Stickstoffverbindungen* in käuflicher *concentrirter Schwefelsäure* bedient sich G. E. Davis (1) der Methode des Schüttelns mit Quecksilber in einer graduirten Röhre, wodurch die Stickstoffverbindungen in NO übergeführt werden, welches dem Volum nach abgelesen wird. Natürlich eignet sich diese Methode nur für technische Zwecke. Indessen hat G. Lusage (2) für sie einen Apparat *(Nitrometer)* construirt, welcher aus einem graduirten Cylinder und einem mittelst Gummischlauch communicirenden Rohr besteht, von wo aus das Quecksilber hineingebracht wird. Derselbe (2) kritisirt auch die Angaben von Eder (3).

A. Houzeau (4) bedient sich zur volumetrischen Bestimmung der *Schwefelsäure* eines Tropfinstruments, welches 25 Tropfen von 1 ccm giebt und an Stelle der Bürette mit Chlorbaryum gefüllt ist. Das Gewicht des Tropfens ist bestimmt und verfährt man im Uebrigen derart, daſs man zu 1 Centiliter der sulfathaltigen, mit 1 Tropfen Essigsäure angesäuerten Lösung einige Tropfen der Chlorbaryumlösung giebt, filtrirt, das Filtrat wieder bis zur Trübung mit den Tropfen der Lösung versetzt, abermals filtrirt und dieſs so lange wiederholt, bis die letztere beim Hinzufügen nur eines Tropfens klar bleibt.

M. Hönig (5) bedient sich zur Bestimmung des *Ammoniaks* nach Knop (6) eines besonderen Apparats. Je nachdem durch das unterbromigsaure Natrium nur der Stickstoff des vorhandenen Ammoniaks oder zugleich auch derjenige einer andern stickstoffhaltigen Base eventuell noch Sauerstoff entwickelt wird, wird entweder ein Entbindungsgefäſs (im ersteren Falle), oder es werden zwei verwendet. Im letzteren Falle wird das Ammoniak aus dem ersteren Gefäſs durch Alkali ausgetrieben und im zweiten mit dem unterbromigs. Alkali in Berührung gebracht. Diese bezüglichen Gefäſse stehen in Verbindung mit

(1) Chem. News 37, 45. — (2) Ber. 1878, 434; Dingl. pol. J. 229, 447; Chem. News 38, 19. — (3) JB. f. 1877, 1040. — (4) Compt. rend. 87, 109. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 76, 448. — (6) JB. f. 1870, 949; vgl. auch Wagner, JB. f. 1874, 972 und Soxhlet, JB. f. 1877, 1096.

einem Zulkowsky'schen (1) Azotometer. Ein Ueberschufs von unterbromigs. Natrium ist thunlichst zu vermeiden, da dieses beim Kochen für sich Sauerstoff entbindet.

P. Griefs (2) hat constatirt, dafs ähnlich, wie die Diamidobenzoësäure (1 : 3 : 5) (3), auch das *m-Diamidobenzol* selbst durch sehr verdünnte Lösungen von *salpetriger Säure* intensiv gelb gefärbt (Ueberführung in Triamidoazobenzol) wird und daher letzteres ein sehr empfindliches Reagens auf diese ist; $^1/_{10000000}$ Thl. davon kann hierdurch noch nachgewiesen werden. Auch 1,3 *Toluylendiamin* ist ein empfindliches Reagens auf salpetrige Säure. Zugleich hat Griefs constatirt, dafs die Schönbein'sche Vermuthung (4) des Vorkommens von salpetriger Säure im *Speichel* richtig ist. — Wasserstoffsuperoxyd zeigt gegen das Diamidobenzol keine Reaction. — C. Preufse und F. Tiemann (5) haben diese Reaction geprüft und die Resultate in einer gröfseren Abhandlung niedergelegt, woraus Folgendes hervorzuheben ist. Die Angaben von Griefs haben sich durchaus bewährt. Man verwendet als Reactionsflüssigkeit zweckmäfsig eine Lösung von 5 g m-Diamidobenzol in 1 l Wasser, die mit wenig Schwefelsäure oder besser Essigsäure versetzt wird. Auch läfst sich die Reaction für eine colorimetrische *quantitative* Bestimmung der salpetrigen Säure verwenden. Sofern trübe Wässer zu prüfen sind, hat man diese mit Essigsäure zu destilliren (6) und im Destillat die colorimetrische Bestimmung vorzunehmen. Die Abwesenheit von Eisenoxydverbindungen bei der Probe ist wünschenswerth, weil sie ähnlich wie die Jodstärkereaction (7) auch durch Gelbfärbung die Diamidobenzolreaction beeinträchtigen. Indessen ist das mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Diamidobenzol viel weniger empfindlich gegen Eisenchlorid als das reine. Gegenwart von organischen Substanzen bringen keine wesentliche Störung.

(1) JB. f. 1876, 1047. — (2) Ber. 1878, 624. — (3) JB. f. 1870, 799. — (4) JB. f. 1862, 98. — (5) Ber. 1878, 627. — (6) Fresenius, JB. f. 1878, 905. — (7) Aeby, JB. f. 1878, 905.

Die Abhandlung von G. Lunge (1) über die Bestimmung der *Salpeter-* und *salpetrigen Säure* ist auch in ein anderes Journal (2) übergegangen.

E. A. Grete (3) verwendet zur Reduction der *Salpetersäure* (4) behufs der quantitativen Bestimmung Schwefelwasserstoff, der sich aus xanthogens. Salz entbindet. Das Nitrat wird zu dem Ende mit einem Gemisch von Xanthogenat und Natronkalk geglüht.

R. Finkener (5) hat die Niederschläge von *Phosphormolybdänsäure* mit Alkalien bezüglich der Bestimmung der *Phosphorsäure* einer besonderen Untersuchung unterworfen. Die Phosphormolybdänsäure selbst, welche durch Zusammenbringen von Phosphorsäurehydrat und Molybdänsäurehydrat in wässeriger Lösung entsteht, besitzt die Formel P_2O_5, $24 MoO_3 + 61 H_2O$. Von diesen Mol. Wasser entweichen 58 bei 140°; die übrigen lassen sich durch allmählich gesteigerte Temperatur auch noch ohne weitere Zersetzung des Salzes austreiben. Durch reichlichen Zusatz von Salpetersäure scheiden sich aus einer concentrirten wässerigen Lösung der Säure doppelt brechende Krystalle von circa 32 Mol. Wassergehalt ab. Die *Natriumsalze* der ersteren Säure entstehen durch successive Vertretung von bis zu 3 Mol. Wasser (aus den 61 Mol.) durch Na_2O; die übrigen Alkalisalze von *Kali* und Ammon enthalten aus saurer Lösung abgeschieden wie das Natronsalz auf 1 Mol. Phosphorsäure stets 24 Mol. Molybdänsäure mit wechselnden Mengen Alkali. — Zum Zwecke der *Abscheidung* der Phosphorsäure durch molybdäns. Ammon ist es nach Finkener vortheilhaft einen Zusatz von salpeters. Ammon (auf 100 ccm des Gemisches etwa 25 g des Salzes) zu verwenden, womit auch (zugleich mit Salpetersäure) die betreffenden Niederschläge ausgewaschen werden. Um diese in einen wägbaren Zustand überzuführen, bringt man sie vom Filter möglichst vollständig in einen Porcellan-

(1) JB. f. 1877, 1039. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 9, 111. — (3) Ber. 1878, 1557. — (4) Vgl. Eder, JB. f. 1877, 1040. — (5) Ber. 1878, 1638; Dingl. pol. J. 230, 190.

tiegel, löst den Filterrückstand in etwas warmem Ammoniak, verdampft die Lösung etwas, setzt überschüssige Salpetersäure hinzu, bringt nun das Ganze rasch zum Niederschlag im Tiegel, entfernt aus diesem das Flüssige durch Abdampfen und glüht sodann vorsichtig bis zur völligen Verflüchtigung des salpeters. Ammons. Der Rückstand mufs, da er hygroskopisch ist, über Schwefelsäure rasch gewogen werden. Er besitzt die Zusammensetzung (?) $3\,P_2O_5, 72\,MoO_3(9-x)(NH_4)_2 + x\,H_2O$. — Zur Bestimmung des Phosphors im *Eisen* löst man dieses in Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht, dampft die Lösung ab, glüht den Rückstand schwach, löst in Chlorwasserstoff auf und fällt wie vorgeschrieben mit Molybdänsäure.

E. Riley (1) hält die Bestimmung des *Phosphors* im *Eisen* und *Stahl* mittelst der Magnesiamethode für die zweckmäfsigste, gegenüber der Methode mit Molybdänsäure, welche zu niedrige Resultate gäbe. Man reducirt danach die Auflösung des Eisens in Salzsäure mit schwefligs. Natron, fällt nach dem Kochen unter Hinzufügen von essigs. Ammonium und eventuell ein paar Tropfen Eisenchlorid durch nahezu Neutralisiren mit Ammoniak, löst das Präcipitat wieder in Salzsäure, fügt Citronensäure hinzu, Ammoniak bis zur Neutralisation und darauf Magnesialösung.— Hierzu macht R. Warington (2) Bemerkungen.

F. Selmi (3) hat, entgegengesetzt den früheren Angaben, nach welchen die *arsenige* Säure gegen 200° flüchtig sein soll, gefunden, dafs dieselbe schon bei 100 bis 125° sublimirt; welches Factum für die gerichtliche Analyse von Wichtigkeit ist. — Derselbe (4) hat die Erfahrung gemacht, dafs bei dem Gautier'schen Verfahren (5) der *Arsen*bestimmung in gerichtlichen Fällen sich arsenige Säure verflüchtigen kann. Er behandelt demzufolge die fraglichen Substanzen allein mit Salpetersäure in der Wärme, bis eine herausgenommene Probe mit

(1) Chem. Soc. J. 1878, 33, 104; Chem. News 37, 68; vgl. JB. f. 1877, 1055. — (2) Chem. News 37, 68 und 80. — (3) Monit. scientif. [3] 8, 1012; Ber. 1878, 1691 (Corresp.). — (4) Monit. scientif. [3] 8, 1013. — (5) JB. f. 1876, 989.

Wasser eine dunkelgelbe Lösung giebt. Man filtrirt, wäscht aus, verdampft das Filtrat, behandelt den Rückstand wiederholt mit Salpetersäure, bis die Lösung hellgelb erscheint, versetzt mit schwefliger Säure und fällt mit Schwefelwasserstoff.

Nach A. Millot und Maquenne (1) läfst sich manchmal zweckmäfsig zur volumetrischen Bestimmung der *Arsensäure* mittelst Uranacetat Arsenwasserstoff verwenden, der durch rauchende Salpetersäure oxydirt wird. Liegt ein Gemenge von Arsen- und Antimonwasserstoff vor, so wird durch die Salpetersäure natürlich zugleich eine Scheidung von *Antimon* bewirkt.

R. Bunsen (2) wendet zur Trennung des *Antimons von Arsen* folgendes Verfahren an. Die gemengten frisch gefällten Sulfide werden auf dem Filter noch feucht in einem Ueberschufs reiner Kalilösung gelöst, darauf in einem geräumigen Porcellantiegel mit Chlorgas bis zur völligen Oxydation behandelt und sodann mit viel concentrirter Salzsäure versetzt. Die Flüssigkeit wird darauf zur Hälfte eingedampft, das Verdampfte durch ein dem vorhergehenden gleiches Volum concentrirter Salzsäure ersetzt, abermals auf etwas weniger als die Hälfte verdampft und endlich mit sehr verdünnter Salzsäure zu einer wasserhellen Flüssigkeit verdünnt. Man versetzt jetzt mit frischem gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser (100 ccm von diesem auf 10 cg zu erwartender Antimonsäure), läfst den Niederschlag von Antimonpentasulfid sich absetzen und vertreibt den überschüssigen Schwefelwasserstoff darauf sogleich mittelst eines stürmischen, durch Baumwolle filtrirten Luftstroms (Anwendung eines durchlöcherten Uhrgalses). Der Antimonniederschlag wird darauf anfänglich mit Wasser, sodann mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und endlich wieder mit Alkohol gewaschen. Da demselben unter Umständen noch kleine Mengen Arsen anhaften, so kann eventuell die Auflösung und Fällung noch einmal wiederholt werden. Das reine *Antimonpentasulfid* wird bei 110° getrocknet und sodann

(1) Compt. rend. 96, 1404; Dingl. pol. J. 250, 94. — (2) Ann. Chem. 192, 317.

gewogen. — Das im Filtrate von der vorigen Operation vorhandene *Arsen* läſst sich dadurch abscheiden, daſs man ersteres nach Hinzufügung weniger Tropfen Chlorwasser erhitzt und wiederholt und längere Zeit in der Wärme, sowie während des Erkaltens Schwefelwasserstoff hindurchleitet. Der kommende Niederschlag ist frei von Trisulfid und besteht aus einem Gemenge von *Arsenpentasulfid* mit wenig Schwefel. Auch dieses kann nach der für den Antimonniederschlag angegebenen Reinigung bei 110° getrocknet und sodann gewogen werden. Bunsen giebt zur Bestätigung dieser Methoden eine Menge Beleganalysen und zeigt namentlich auch, daſs die sonst übliche Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure nur beim Siedepunkte der Flüssigkeiten vollständig ist (wobei aber dann Verflüchtigung von Arsenchlorid eintritt), sowie daſs die angegebene Scheidungsmethode auf sehr geringe Mengen anwendbar ist.

Derselbe (1) hat die Kritik Seiner (2) Methode der Trennung des *Arsens* vom *Antimon* durch Nilson (3) energisch zurückgewiesen. Der Irrthum, welcher Letzteren zu Seinem abfälligen Urtheil verleitet hat, ist in der Anwendung von Kaliumsulfhydrat statt des von Bunsen vorgeschriebenen Kaliumsulfids begründet. — Bunsen theilt ferner mit, daſs das *arsens. Ammon-Magnesium* bei 102 bis 105° sein Krystallwasser verliert, dasselbe, welches bis nahe unter 100° noch zurückgehalten wird.

Nach O. Johnson (4) zersetzt sich das *Arsen* als arsenige Säure oder Arsensäure zum Unterschiede von *Antimon* mit Aluminium und Kaliumhydroxyd unter Bildung von *Arsenwasserstoff* :

$$(3\,H_3AsO_3 + 6\,Al + 18\,KOH = 3\,AsH_3 + 3\,Al_2(OK)_6;$$
$$3\,H_3AsO_4 + 8\,Al + 24\,KOH = 3\,AsH_3 + 4\,Al_2(OK)_6 + 12\,H_2O).$$

Ph. de Clermont und Frommel (5) benutzen zur Scheidung des *Arsens* von anderen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen die Thatsache, daſs die Sulfüre derselben mit Ausnahme von Kupfer, Wismuth und Quecksilber mit Wasser

(1) Ann. Chem. 192, 305. — (2) JB. f. 1858, 612. — (3) JB. f. 1877, 1046. — (4) Chem. News 38, 301. — (5) Compt. rend. 86, 828; im Ausz. Dingl. pol. J. 229, 302; Bull. soc. chim. [2] 29, 290.

auf 100° erhitzt zerfallen in die Oxyde und Schwefelwasserstoff. Da nun das Arsen ein lösliches Oxyd bildet, so geht dasselbe hierbei in Lösung. Man hat nur dafür zu sorgen, dafs die Schwefelmetalle zunächst nach der Fällung von der anhängenden Säure völlig durch Waschen befreit werden; man kocht sie sodann mit einer grofsen Menge Wasser in einem Kolben, so lange sich noch Schwefelwasserstoff entbindet und kann zur Beschleunigung der Operation zugleich einen Luftstrom durch den Apparat leiten und in einem Destillationsgefäfs arbeiten. Die Scheidung ist quantitativ und läfst sich namentlich zur Trennung von Arsen, *Antimon* und *Zinn* verwerthen.

F. Becker (1) schmilzt zur Bestimmung des *Antimons* in *Erzen* diese mit einem Gemisch von 3 Thl. kohlens. Natronkali und 3 Thl. Schwefel, wodurch das Antimon in Schwefelantimon übergeht, das nach dem Auslaugen und Zersetzen mit Salzsäure gewonnen und danach als antimons. Antimonoxyd gewogen werden kann.

Bidaut (2) bemerkt, dafs das von Dieulafait (3) angegebene Verfahren zum Nachweis der *Borsäure* dasselbe sei, welches Er schon früher (4) veröffentlicht habe.

D. Klein (5) hat gefunden, dafs die Gegenwart von *Mannit* die saure Reaction der *Borsäure* in Lösung verstärkt. Zugleich hat Derselbe constatirt, dafs, wie schon Bouchardat (6) kurz erwähnte, Mannit und *Borax* sich in gleichen Aequivalenten zu einer im trockenen Zustande gummiartigen Masse verbinden. Ein grofser Ueberschufs von Mannit zersetzt den Borax unter Bildung von Borsäure. — Borsäure scheint sich auch mit Mannit zu einem Aether zu vereinigen, wenigstens lassen sich das *Baryumsalz* $(C_6H_{12}O_5)_2BaO, 2 B_2O_3$ und das *Baryumcalciumsalz* $(C_6H_{12}O_5)(C_6H_{14}O_6)(bacaO)B_2O_3$ erhalten. Ersteres ist ein in Alkohol nicht, in Wasser lösliches, rechtsdrehendes Krystallpulver, letzteres ist diesem ähnlich. Aus

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 1585. — (2) Compt. rend. [illegible], 387. — (3) In der JB. f. 1877, 283 erwähnten Abhandlung. — (4) JB. f. 1873, 149 u. 929. — (5) Bull. soc. chim. [2] [illegible], 198, 357. — (6) JB. f. 1875, 792.

jenem läfst sich mittelst Schwefelsäure eine baryumfreie zerfliefsliche Masse erhalten.

H. W. Vogel (1) berichtet, dafs nach neueren Untersuchungen noch 2,5 Prom. *Kohlenoxyd* durch das Blutspectrum (2) in der Luft erkannt werden können. Eine gröfsere Genauigkeit ist für hygienische Zwecke nicht nöthig, da eine Menge Kohlenoxyd, welche nicht mehr auf höchst verdünntes Blut reagirt, auch offenbar auf das concentrirtere des Organismus nicht wirken kann.

W. Borchers (3) hat die gemeinschaftliche Bestimmung der freien sowie der halb (an Dicarbonaten) -gebundenen *Kohlensäure* in *Mineralwässern* mittelst des Classen'schen Apparats (4) ermöglicht, der dazu etwas modificirt wurde. Der Kühler sitzt danach auf einem Erlenmeyer'schen Kolben, das Trichterrohr zum Einfüllen der Säure ist durchbrochen derart, dafs der Trichter abgenommen und das Rohr zum Einleiten von Luft dienen kann. Statt des ersteren Natronkalkrohrs wird ein Geifsler'scher Kaliapparat verwendet, der (dem Entbindungsgefäfs zugewandt) noch mit einem kleinen U-förmigen, mit wenig Chlorcalcium versehenen Rohr in Verbindung steht, um den beim Zurücksteigen der Kalilauge etwa entweichenden Wasserdampf zu absorbiren. Vor dem Kaliapparat (vom Entwickelungsgefäfs weggewendet) ist noch ein U-förmiges Rohr angebracht, welches mit Kalistücken oder Natronkalkstücken gefüllt ist. Um die freie und an Dicarbonaten (halb-)gebundene Kohlensäure auszutreiben, wurde das im Entwicklungsgefäfs befindliche Wasser in schwaches Sieden gebracht und etwa 1 l Luft durch den Apparat geleitet, darauf nach Unterbrechung des Luftstroms stärker gekocht bis zum Zurücksteigen der Kalilauge und abermals 1 l Luft hindurchgeleitet, welche letztere Operation event. noch mehrfach wiederholt werden kann. Um nach dieser Operation noch die gebundene Kohlensäure zu bestimmen, läfst man

(1) Ber. 1878, 285. — (2) JB. f. 1877, 1048. — (3) J. pr. Chem. [2] 17, 353. — (4) JB. f. 1876, 1050.

durch das angesetzte Trichterrohr Salzsäure fliefsen und verfährt wie gewöhnlich.

Gelegentlich mifslungener Versuche über die Trennung des *Quarzes* von der *Kieselsäure* hebt E. Laufer (1) hervor, dafs die Methode mittelst Phosphorsäure (2) ungenau sei.

Zur Aufschliefsung von *Silicaten* verwendet G. Bong (3) Mennige, mit welcher sie in einer Platinschale geglüht werden. Aus der durch Salpetersäure aufgenommenen Glühmasse entfernt man das Blei durch Schwefelwasserstoff. — Die Methode läfst sich auch zur Aufschliefsung der *Alaune* verwenden.

Nach W. Suida (4) ist die von Hermann (5) vorgeschlagene Methode der Bestimmung des *Eisenoxyduls* in *Silicaten* mittelst Aufschliefsung durch Borax unzuverlässig, weil dabei auch Eisenoxyd in Oxydul übergeht. Derselbe empfiehlt daher, die Zersetzung mit Hülfe eines Gemenges von Flufssäure und mäfsig verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr aus böhmischem Kaliglas (?) vorzunehmen. Die Flufssäure mufs zu dem Ende erst über Kaliumpermanganat destillirt werden.

T. Bayley (6) hat beobachtet, dafs *Filtrirpapier* einigen *Metallsalzlösungen*, namentlich *Silber-*, *Quecksilberoxyd-* und *Bleisalzen* das Salz entzieht. Bei anderen Metallsalzen, wie Kupfer, hängt es von der Concentration der Lösungen ab, ob das Papier die Salze wenigstens auf einer bestimmten Stelle (der Mitte) anhäufen kann. *Cadmium* zeigt die Erscheinung gegen das Papier nicht; es ist daher möglich, bei Gegenwart von Metallen, deren Sulfide schwarz sind, durch eine einfache Reaction Cadmium zu entdecken. Zu dem Ende bringt man etwas verdünnte Lösung des Metallgemisches auf ein Filter, läfst abtropfen und giebt Schwefelwasserstoff auf. Das Cadmium, welches sich gleichmäfsig über die Oberfläche verbreitet, zeigt sich sodann

(1) Ber. 1878, 60 u. 935. — (2) Al. Müller, JB. f. 1866, 764. — (3) Bull. soc. chim. [2] **29**, 50. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 212 (Corresp.). — (5) Rose, anal. Chem., 6. Aufl., **2**, 699. — (6) Chem. Soc. J. 1878, **1**, 304; Chem. News **37**, 211.

durch einen gelben Ring, der die schwarze Schicht der anderen Sulfide umgiebt.

W. Köhler (1) führt eine annähernde Bestimmung des *Metall*gehalts von *Erzen* mit Hülfe der Ermittelung des spec. Gewichts aus.

H. Bornträger (2) empfiehlt einen neuen *Indicator* für die *Alkalimetrie*, bestehend in einem alkoholischen, kalt bereiteten Auszug frischer *Apfelsinenschalen* (während 24 Stunden). Zweckmässig schüttelt man durch Aether zu gleichen Volumen aus dem Extract das Oel aus, wodurch man unterhalb der Aetherschicht den Indicator als gelbe Flüssigkeit von 1,014 spec. Gewicht erhält. Derselbe wird nach dem Vermischen mit Wasser farblos und sodann durch Säuren nicht, durch Alkalien hingegen citronengelb gefärbt. Dieser Indicator liefert auch bei Gegenwart von Ammonsalzen sichere Resultate, bei solcher von freiem Ammoniak ist er dagegen unbrauchbar.

J. T. Dunn (3) hat verschiedene Indicatoren für die *Alkalimetrie* : *Aurin* (4), Phenolphtaleïn (5), Fluoresceïn (6), Cochenille, Brasilienholz, Hämatoxylin (7), Alizarin (8), salicyls. Eisen, indigschwefels. Kalium und Berlinerblau untersucht und ist zu dem Resultat gekommen, dafs vor dem gebräuchlichen Lackmus allein das Aurin an Empfindlichkeit etwas voraus hat.

Die von Witt (9) als *Tropäoline* eingeführten Farbstoffe sind nach W. v. Miller (10) für die *Alkalimetrie* als *Indicatoren* zu verwerthen. Vor allem gilt diefs von dem im Handel mit 00 bezeichneten Tropäolin, dessen wässerige Lösung durch Säuren aus Gelb in Carmoisinroth übergeht. Weder saure kohlens. Salze noch freie Kohlensäure bewirken diese Umwandlung; auch Metallsalzlösungen verändern die Tropäolinlösung nicht.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 512 (Corresp.). — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 459; Dingl. pol. J. 230, 452. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 9, 1030. — (4) JB. f. 1878, 416. — (5) JB. f. 1877, 1085. — (6) JB. f. 1876, 961. — (7) JB. f. 1875, 905. — (8) JB. f. 1874, 958. — (9) JB. f. 1877, 503. — (10) Ber. 1878, 460; Zeitschr. anal. Chem. 1878, 474 (Corresp.).

A. Trébault (1) hat die *Pikraminsäure*, deren Lösungen durch Alkalien roth, durch Säuren gelbgrün werden, als *Indicator* für die *Alkalimetrie* vorgeschlagen.

Ulex (2) empfiehlt bei der *Kalium*bestimmung durch Platinchlorid einen Zusatz von Glycerin zur Lösung der gemengten Kalium- und Natriumsalze, um später den Auszug mit Alkohol zu erleichtern.

A. Carnot (3) gründet auf das Verhalten von unterschwefligs. Salz gegen Kali- und Wismuthlösungen (4) auch eine *volumetrische* Bestimmung von *Kali* mittelst Jodlösung. Man arbeitet hierfür in wässeriger sowie (durch Chlorwasserstoff) saurer Lösung. Um die Methode auch bei Gegenwart von Schwefelsäure, welche zweckmäſsig entfernt wird, brauchbar zu machen, verfährt man folgendermaſsen. Das Kalisalz (welches höchstens 700 mg Kali enthält) löst man in etwa 10 ccm Wasser, fügt genügend Chlorcalciumlösung hinzu, um die Schwefelsäure zu binden, läſst ein wenig sich absetzen, versetzt mit 10 bis 20 ccm Chlorwismuthlösung (aus 100 g Subnitrat, die mit genügender Menge Chlorwasserstoff und Alkohol zu 1 l verdünnt ist, bereitet), darauf einem gleichen Vol. der Lösung von unterschwefligs. Calcium (entsprechend 200 g $Na_2S_2O_3, 5H_2O$ in einem Liter) und endlich mit 100 bis 150 ccm conc. Alkohol. Das auf einem Filter gesammelte und mit Alkohol gewaschene Präcipitat wird mit Wasser übergossen, wodurch sich das unterschwefligs. Wismuth-Kalidoppelsalz auflöst, welche Lösung sodann nach Zusatz von etwas Stärke mit Jodlösung auf Blau titrirt wird.

F. Castan (5) bestimmt auf dem Wege der fractionirten Krystallisation und Verdampfung den Gehalt des *Salpeters* an sehr kleinen Mengen *Natrium*. Gesetzt nämlich, man habe eine Lösung von 1 Thl. Salpeter aus 10 Thl. Wasser auskrystallisiren lassen und erhalte 9 Thl. Mutterlauge, in welchen noch 0,2 Thl. Salz sich befinden, so enthält diese Lauge $4^1/_2$ mal mehr

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 473 (Corresp.). — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 175. — (3) Compt. rend. 86, 478. — (4) JB. f. 1876, 998 u. f. 1877, 1051. — (5) Ann. chim. phys. [5] 15, 178.

Unreinigkeiten, als der anfängliche Salpeter. Concentrirt und berechnet man nun auf diese Weise die Mutterlaugen eines gegebenen Quantums Salpeter, so lassen sich in den letzten und somit für die ganze gegebene Menge noch Verunreinigungen nachweisen, die sonst nur als „Spuren“ in Anrechnung gebracht werden (bis $^1/_{10000}$). Für die in Rede stehende Untersuchung des Salpeters wurde in der letzten Mutterlauge das *Natrium* mittelst der Schlösing'schen (1) Methode bestimmt.

Der Bericht über die Bestimmung von *Kali* und *Phosphorsäure* in Handelsproducten, welcher im vorigen Jahresbericht (2) kurz angeführt wurde, hat in der Folge ergeben (3), dafs die Fällung des Kali's als *Kieselfluorkalium* zwar quantitativ geschehen kann, aber dafs es zweckmäfsiger ist, den Niederschlag zu trocknen und zu wägen, statt mit Normalalkali zurückzutitriren; zur Trennung des Kali's indefs vom *Natron* ist die Methode mittelst Kieselfluorwasserstoff ganz werthlos. — Für die Bestimmung der löslichen Phosphorsäure im *Dünger* wird kalter neutraler wässeriger Auszug empfohlen und sodann namentlich die Titration mit Uranlösung. Die *unlöslichen Phosphate* können mit citronens. Ammonium in Auflösung gebracht oder mit Natriumdicarbonat zersetzt werden. — Hierzu macht Smetham (4) eine Bemerkung.

Entgegen den Einwendungen von Mayer (5) hat C. Rammelsberg (6) von neuem (7) constatirt, dafs der durch phosphors. Natron erhaltene *Lithium*niederschlag *nicht* das neutrale Salz $Li_3PO_4 + aq$, sondern ein wechselndes Gemenge von zwei verschiedenen Lithiumphosphaten ist. Es kann daher mittelst dieser Reaction das Lithium *nicht quantitativ* bestimmt werden.

F. Stolba (8) berichtet über die Trennung der Alaune des *Cäsiums*, *Rubidiums* und *Kaliums* mittelst fractionirter Krystallisation, welche im Wesentlichen darin besteht, dafs man nachdem in heifsem Wasser das Gemisch gelöst ist, einen dem

(1) JB. f. 1876, 1058. — (2) JB. f. 1877, 1048. — (3) Chem. News **38**, 54, 68. — (4) Daselbst, 99. — (5) JB. f. 1856, 330. — (6) Chem. News **38**, 240. — (7) Pogg. Ann. **66**, 79. — (8) Böhm. Ges. d. Wissensch. Ber.

angewendeten gleichen Antheil kalten Wassers hinzufügt und bis auf 45° sich abkühlen läfst, wodurch (unter Wiederholung der Operation) zunächst der Kalialaun beseitigt wird. Mit dem Rückstande verfährt man in analoger Weise, indem man bis auf 60° abkühlen läfst. Hierdurch wird der Cäsiumalaun abgeschieden, während die Mutterlauge den Rubidiumalaun enthält. Die Abscheidung erfolgt übrigens keineswegs quantitativ.

A. Cossa (1) benutzt zur Scheidung des *Cäsiums* von *Rubidium* Antimonchlorid in salzsaurer Lösung. *Antimoncäsiumchlorid* scheidet sich aus, während das entsprechende Rubidiumdoppelsalz in Lösung bleibt.

R. Hornberger (2) hat gezeigt, dafs bei der Bestimmung der *Alkalien* in *Pflanzenaschen* nach der in agriculturchemischen Laboratorien gebräuchlichen Methode (Digeriren der schwefelsäurefreien Lösung mit Ammoniak, Ammoniumcarbonat und etwas -oxalat, Verdampfen, Glühen; Uebergiefsen mit Oxalsäure, Abdampfen, Glühen, sowie Wiederholen dieser Operation; Auskochen mit Wasser, Abdampfen des Filtrats mit Salzsäure, Glühen und Wägen als Chloralkalien) deshalb nicht immer zum Ziele führt, weil durch die erstere Digestion etwas von vorhandener Phosphorsäure ins Filtrat kommt. Es empfiehlt sich daher, zunächst nur mit Ammoniak zu fällen, das Calciumphosphat abzufiltriren und sodann das Filtrat mit Ammoniumcarbonat nebst -oxalat u. s. w. zu behandeln.

Schlagdenhauffen (3) empfiehlt eine Lösung von Kaliumhypojodit (Auflösung von Jod in 2 procentiger Kalilauge; goldgelbe Lösung) zur Erkennung der *Magnesia*salze, welche damit einen braunrothen Niederschlag geben. Eine 0,01 procentige Lösung zeigt noch mit dem Reagens eine röthliche Färbung, indessen verschwindet diese sowohl wie der Niederschlag allmählich durch die Alkalinität des Reagenses. Gegenwart von Calcium, Strontium oder Baryum stört die Reaction nicht. —

(1) Ber. 1878, 812 (Corresp.); Zeitschr. anal. Chem. 1878, 350 (Corresp.). — (2) Landw. Vers.-Stat. **20**, 457. — (3) Chem. Centr. 1878, 505; Dingl. pol. J. **230**, 90.

Derselbe hat die Grenze der Empfindlichkeit der Natriumphosphat-Magnesiumreaction an einer 0,01 procentigen Magnesialösung gefunden.

Nach C. Röfsler (1) kann das Ammoniumphosphat zum Nachweis des *Berylliums* dienen. Man versetzt zu dem Ende mit dem Reagens in beträchtlichem Ueberschufs, löst den entstandenen Niederschlag in Salzsäure, fügt Ammoniak genau bis zur neutralen Reaction hinzu und erhitzt sodann einigemal zum Kochen. Hierdurch entsteht aus einem anfangs schleimigen voluminösen ein krystallinischer, rasch zu Boden sinkender Niederschlag von *Ammoniumberylliumphosphat*. Citronensäure verhindert die Bildung des Niederschlags nicht, wodurch derselbe sich namentlich vom *Thonerde*phosphat unterscheidet, welches letztere übrigens auch bei anhaltendem Kochen stets voluminös bleibt. Gröfsere Mengen von Thonerde stören die Reaction und empfiehlt es sich daher, solche vorher abzuscheiden und zwar mittelst des basischen Kaliumaluminiumsulfats (2). Man erhitzt zu dem Zwecke die gemischten Lösungen mit etwa der zwölffachen Menge Kaliumsulfats im Rohr während einer halben Stunde auf 180° und scheidet aus der vom Thonerdeniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit das Beryllium mittelst Ammoniak ab. Um dieses sodann nachzuweisen, löst man letzteren Niederschlag in Salzsäure, setzt Citronensäure hinzu, bis Ammoniak nicht mehr fällt und sodann Ammoniumphosphat. Natriumphosphat kann dieses nicht ersetzen.

F. Stolba (3) bedient sich zur Scheidung des *Cers* von *Lanthan* und *Didym* des Kaliumpermanganats, welches das Cer niederschlägt, neben Mangan. Man verfährt derart, dafs man die Auflösung der Nitrate oder Chloride mit Zinkoxyd bis zur starken Trübung versetzt und kocht mit pulverförmigem Permanganat, bis die Flüssigkeit über dem Niederschlage roth erscheint. Aus dem Filtrat lassen sich sodann das Lanthan und Didym durch

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 148. — (2) A. Mitscherlich, JB. f. 1861, 846. — (3) Böhm. Ges. d. Wissensch. Ber.

Natriumsulfat als Doppelsulfate niederschlagen, nachdem man durch Oxalsäure das Permanganat in Oxydul verwandelt hat. Auch der (lanthan- und didymhaltige) Cerniederschlag kann nach dem Auflösen in Schwefelsäure durch Fällen mit Natriumsulfat in das reine Doppelsalz verwandelt werden.

C. F. Cross (1) hat über die Fällung des *Eisens* als Oxyd die Beobachtung gemacht, dafs dasselbe stets Alkalisalze zurückhält, welche selbst durch anhaltendes Behandeln mit heifsem Wasser nicht völlig entfernt werden können. Es ist daher zweckmäfsig, das Eisen wenn möglich stets als Sulfid zu fällen, welches diese Eigenschaft nicht besitzt.

S. Kern (2) verwendet zur Bestimmung des *Eisens* als Oxyd einen Platintrichter, welcher mit einem Asbestpfropf verstopft ist. In diesem wird der Niederschlag gesammelt, gewaschen, getrocknet und geglüht.

T. M. Brown (3) bedient sich des bei 210° gepulverten Zinks zur Aufschliefsung von *Eisenerzen,* indem Er mit demselben (der zehnfachen Menge) das gepulverte Erz mischt und unter einer Decke von Zinkpulver (event. um die Einwirkung der Flammengase zu verhindern, auch von Borax) das Ganze zur dunklen Rothgluth bringt. Man behandelt den erkalteten Tiegelinhalt mit heifser verdünnter Schwefelsäure, die Eisen und Zink auflöst und titrirt sodann das *Eisen* mit Chamäleon. — Auch zur Reduction von Eisenlösungen läfst sich gröblich gepulvertes Zink vortheilhaft benutzen.

E. Burcker (4) hält die Trennung des *Eisens* vom *Uran* mittelst Ammoniumcarbonat für nicht so zweckmäfsig, als die Rose'sche Methode des Glühens der Oxyde in Wasserstoff und Behandeln der geglühten Masse mit Chlorwasserstoffsäure, weil wegen der Schwerlöslichkeit des Ammoniumuranyls etwas Uran mit dem Eisen zurückgehalten werden kann.

(1) Chem. News **37**, 26; vgl. Scheffer, diesen JB. S. 264. — (2) Chem. News **38**, 157. — (3) Dingl. pol. J. **229**, 378 aus *Iron* 1878, 361. — (4) Chem. Centr. 1878, 458; Dingl. pol. J. **230**, 96.

Nach G. Matzurke (1) sind die Einwendungen, welche Krämer (2) gegen die Stöckmann'sche Methode (2) der Trennung des *Eisens* vom *Mangan* gemacht, nicht stichhaltig.

Th. Morawski und H. Stingl (3) haben die S. 275 dieses Berichts erwähnte Thatsache, daſs bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Manganchlorür ($3 K_4Mn_4O_{16} + 18 MnCl_2 + 32 H_2O = 12 KCl + 24 HCl + Mn_8H_4O_8$) ein wasserhaltiges Mangansuperoxyd der Formel $Mn_8H_4O_8$ entsteht, benutzt, eine neue *volumetrische* Bestimmungsmethode des *Mangans* auszuarbeiten. Man hat nur dafür zu sorgen, daſs die Reactionsflüssigkeit keinen groſsen Ueberschuſs an Salzsäure besitzt und verdünnt genug ist. Ist Eisen zugegen, so muſs es vorher (als Chlorid) durch kohlens. Baryum entfernt werden. Im Uebrigen operirt man in heiſser Lösung und muſs, da sich fortwährend das Superoxyd abscheidet und die Flüssigkeit nahe dem Endpunkte der Reaction braunroth wird, fortwährend rühren und endlich absetzen lassen, bis ein Tropfen der Chamäleonlösung eine rein rosenrothe Färbung giebt. Letztere muſs eine derartige Concentration besitzen, daſs 1 ccm etwa 2 bis 3 mg Mangan entspricht.

Der Vortrag von E. Riley (4) über die Bestimmung des *Mangans* im *Spiegeleisen* ist auch in einem anderen Journal (5) erschienen.

J. B. Hannay (6) hat beobachtet, daſs ein in starker Salpetersäure aufgelöstes Mangansalz beim Erwärmen nach Hinzufügung von chlors. Kalium ein *Mangansuperoxydhydrat* fallen läſst. Die Abscheidung ist quantitativ. Ist zugleich Eisen vorhanden, so fällt ein Körper, meistens der Formel $Fe_2(MnO_4)_3$, MnO_2, $6 H_2O$ nieder. Letzterer ist unlöslich in Salpetersäure und Schwefelsäure und wird durch Alkalien nicht zersetzt. Chlorwasserstoffsäure greift ihn indeſs leicht an; durch reducirende Agentien, namentlich schweflige Säure, wird er nach folgender Gleichung zersetzt: $Fe_2(MnO_4)_3 + 6 SO_2 = Fe_2(SO_4)_3 + 3 MnSO_4$, während

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 78. — (2) JB. f. 1877, 1068. — (3) J. pr. Chem. [2] **18**, 96. — (4) JB. f. 1877, 1061. — (5) Dingl. pol. J. **227**, 498. — (6) Chem. Soc. J. 1878, **1**, 269.

sich zugleich Mangansuperoxyd in kleinen Stückchen (nicht in Pulverform) abscheidet. Das Eisenoxydsalz wird natürlich durch fortgesetzte Einwirkung von schwefliger Säure zu Eisenoxydulsalz reducirt. Beim Erhitzen giebt die Eisenmanganverbindung Wasser und Sauerstoff ab unter Bildung von Fe_2O_3 und Mn_3O_4.

Deshayes (1) gründet auf die Thatsache, dafs die Manganoxydulsalze durch Kochen mit Salpetersäure und Bleidioxyd in Uebermangansäure übergehen, eine Bestimmungsmethode des *Mangans* in Eisensorten (*Roheisen*, *Stahl*, *Manganeisen*, *Spiegeleisen*). Die gebildete Uebermangansäure wird vom Bleiniederschlage abgegossen und mit arsenigsaurem Alkali zurücktitrirt. Weil die Lösung der freien Uebermangansäure sich sehr rasch an der Luft zersetzt, ist es nöthig, die Titration gleich nach der Bildung vorzunehmen, auch ist ein grofser Ueberschufs des Bleidioxyds nöthig. Uebrigens werden auf diese Weise zweckmäfsig nur Eisensorten von geringem Mangangehalt titrirt. Namentlich aber empfiehlt sich diese Methode bei der Bestimmung des Mangans in Eisen*erzen*.

Th. Morawski und H. Stingl (2) haben an dem Apparat für die *Braunstein*bestimmung (Chlordestillation) nach Bunsen eine kleine Modification angebracht, um nach Beendigung der Chlorentwickelung das Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhindern. Dieselbe besteht in einer gebogenen Glasröhre, deren einer Schenkel weit in das Rohr des Destillationsgefäfses geht, während das andere aus der Vorlage herausragt und mit Gummischlauch und Quetschhahn versehen ist. Letzterer wird beim Endpunkte der Reaction geöffnet.

A. Riche (3) hat über die elektrolytische Bestimmung des *Mangans*, *Zinks* und *Nickels* ausführlicher berichtet (4). Nachzutragen ist Folgendes. Die Trennung des Zinks von einer geringen Menge *Silber* geschieht durch ein Leclanché'sches Element (5), welches aus der Auflösung der Metalle nur das Silber am negativen Pole niederschlägt. Von *Blei* wird es nach

(1) Bull. soc. chim. [2] **29**, 541. — (2) J. pr. Chem. [2] **18**, 101. — (3) Ann. chim. phys. [5] **13**, 508. — (4) JB. f. 1877, 1066. — (5) JB. f. 1870, 151; f. 1876, 112.

dem früher erwähnten Verfahren getrennt, nach welchem sich dieses als Superoxyd am positiven Pol abscheidet; im Filtrat wird das Zink bestimmt. Analog geschieht die Entfernung von Mangan. — Nickel läfst sich vom *Kupfer* leicht durch die von Herpin (1) angegebene Methode trennen, vom *Blei* durch das oben erwähnte Verhalten desselben, sowie ebenfalls vom Mangan. — Die elektrolytische Fällung von *Kupfer* ist schon von Anderen (2) empfohlen worden; die Trennung desselben vom Mangan und Blei geschieht nach dem Vorstehenden, da sich Kupfer wie Zink und Nickel am negativen Pol abscheiden; vom *Eisen* geschieht sie derart, dafs die mit Ammoniak übersättigten gemischten Lösungen elektrolysirt werden, wodurch das Kupfer metallisch ausfällt, das Eisen aber als Oxyd suspendirt bleibt. Von wenig *Silber* wird das Kupfer analog dem oben für Zink erwähnten Verfahren getrennt; sind aber gröfsere Mengen zugegen, so wird es als Chlorsilber fortgeschafft. Die Trennung des *Zinks* vom Kupfer läfst sich so erwirken, dafs man zunächst das letztere aus der schwefelsauren, salpetersauren oder auch ammoniakalischen Lösung durch ein Bunsen'sches Element niederschlägt und im Filtrat das Zink mit zwei Elementen. Hat man *Messing*, welches aufser diesen Metallen noch Blei oder Eisen enthält, so verfährt man zur Trennung nach dem Vorhergehenden; nur ist zu beachten, dafs nachdem Kupfer und Blei zunächst entfernt sind, das Eisen durch Ammoniak abgeschieden werden mufs und da man in salpetersaurer Lösung operiren mufste, so wird später zur Fällung des Zinks aus der Flüssigkeit die Salpetersäure durch Schwefelsäure entfernt.

J. B. Schober (3) hat eine neue, etwas umständliche Methode der volumetrischen *Zink*bestimmung angegeben, darin bestehend, dafs man zunächst mit Einfach-Schwefelkalium im Ueberschufs das Zink aus der Lösung fällt, ein gemessenes Volum des Filtrats mit überschüssiger ammoniakalischer Silber-

(1) JB. f. 1875, 957. — (2) Daselbst und JB. f. 1876, 1001. — (3) Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt, 1878, November-December.

lösung ausfällt und nun abermals in einem bestimmten Volum des Filtrats nach der Volhard'schen Methode das Silber zurückmifst.

R. Fresenius (1) bestimmt den Werthgehalt des *Zinkstaubs* (an *metallischem* Zink) durch Ueberführung des aus ihm entwickelten Wasserstoffs mittelst Kupferoxyd in Wasser und Wägen des letzteren. Er bedient sich dazu eines besonderen Apparats, welcher dem für die Elementaranalyse üblichen ähnlich ist.

G. Larsen (2) wäscht zur Trennung des *Zinks* vom *Kupfer* durch Schwefelwasserstoff dieses zunächst mit Salzsäure und sodann mit Schwefelwasserstoffwasser aus, wodurch es sich sogleich völlig zinkfrei erweist.

F. Beilstein (3) verwendet zur Scheidung des *Zinks* von *Nickel* eine citronensaure Lösung, aus welcher Schwefelwasserstoff nur das erstere fällt. Zu dem Ende leitet man diesen in eine völlig erkaltete Flüssigkeit, welche durch Versetzen der sehr verdünnten schwefelsauren oder salpetersauren Auflösung (letztere ist der Nickelfällung wegen vorzuziehen) der Metalle mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und Ansäuren mit reiner Citronensäure hergestellt wurde, bis sie deutlich nach dem Gase riecht. Das gefällte Schwefelzink läfst man 24 Stunden hindurch stehen und wägt es später als solches, während das Nickel aus dem Filtrat nach dem Verdampfen bis auf ein kleines Volum *elektrolytisch* ausgefällt wird. — Im Anschlufs hieran erwähnt Derselbe, dafs aus einer gemischten ammoniakalischen Zink- und Nickellösung durch Natronlauge das Zink nickelhaltig ausfällt, dafs die *directe* elektrolytische Trennung aus ammoniakalischer Lösung nicht möglich ist, dafs indefs Nickel durch *wiederholtes* Fällen mittelst Natron und Brom vom Zink getrennt werden kann.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 465. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 312. — (3) Ber. 1878, 1715; Bull. soc. chim. [2] **30**, 433 (Corresp.).

W. E. Gard (1) bestimmt den *Kohlenstoff*gehalt des käuflichen *Nickels* (2) nach der für Eisencarburete üblichen Methode mittelst Kupferchlorid oder Kupferammoniumchlorid. Der ausgeschiedene Kohlenstoff wird zunächst auf einem Asbestfilter gesammelt.

G. Papasogli (3) erkennt das *Kobalt* an der blutrothen Färbung, welche eine Lösung des Salzes in Cyankalium mit einem gelben Alkalisulfid zeigt. Die Gegenwart von Nickel stört die Reaction nicht.

W. Hampe (4) wendet sich gegen die von Rammelsberg (5) gegen Seine (6) Methode der *Kupferoxydul*bestimmung im *Kupfer* erhobene Kritik.

F. Weil (7) titrirt das *Kupfer* (8) als Chlorkupfer mittelst Zinnchlorür auf farblos und werden dazu 10 ccm Lösung (die etwa 0,1 g Kupfer enthalten) mit 25 ccm Salzsäure versetzt und zum Kochen erhitzt. Ist neben Kupfer *Antimon*säure vorhanden, so wird diese natürlich durch das Zinnchlorür gleichfalls reducirt und hat man sodann das reducirte Kupfer durch Hinstellen der Lösung in einer flachen Schale an der Luft wieder in Oxyd zu verwandeln und zurück zu titriren. Enthält die Kupferlösung gleichzeitig Eisenoxyd, so werden zunächst beide Körper durch Zinnchlorür gemessen, sodann in einer anderen Probe das Kupfer durch Zink ausgefällt, das Filtrat durch Chamäleon oxydirt, mittelst Abdampfen auf ein kleines Volum gebracht und nach Hinzufügung von Salzsäure ($2^1/_2$ Vol.) das Eisen durch Zinnchlorür in kochender Lösung titrirt.

E. Purgotti (9) macht den Vorschlag, eine mit Alkalichloriden (Chlorammonium) versetzte Guajactinctur zum Nachweis des *Kupfers* zu benutzen, da das Kupferchlorid selbst in sehr verdünnter Lösung von Guajactinctur (10) gebläut wird.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 514 (Corresp.). — (2) JB. f. 1877, 267. — (3) Gazz. chim. ital. 8, 452; vgl. JB. f. 1870, 1004. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 127. — (5) In der JB. f. 1877, 1068 erwähnten Abhandlung. — (6) JB. f. 1875, 1009. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 438. — (8) JB. f. 1870, 1006. — (9) Gazz. chim. ital. 8, 104; Ber. 1878, 1248 (Corresp.). — (10) Schönbein, JB. f. 1869, 897.

Durch vorsichtiges Hinabgießsen der Kupferlösung an den Wandungen in die Tinctur läßst sich auf diese Weise noch 0,00000025 g Kupfer nachweisen.

E. Busse (1) schliefst die *Broncem*ünzen behufs der Analyse mittelst Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht auf, fällt das Kupfer als Rhodanür und das Zink als Schwefelzink. Nach Ihm führt das Glühen von Schwefelkupfer an der Luft und Wägen desselben als Gemisch von Kupfersulfür und Kupferoxyd zu unsicheren Resultaten.

T. Baylay (2) giebt folgende offenbar nur technische Methode der Bestimmung von *Kupfer*, *Zink* und *Nickel* in Legirungen. Ersteres bestimmt man volumetrisch durch die Menge Jod mittelst unterschwefligs. Natrium, welche durch Hinzufügung von Jodkalium aus den gemischten Sulfaten sich abscheidet. Nachdem man darauf filtrirt und den Rückstand gewaschen hat, wird das Nickel *colorimetrisch* nachgewiesen. Dieser Nachweis beruht auf der Thatsache, dafs wenn man zu gemischten Lösungen von *Kobalt* und Nickel eine *neutrale* Lösung von kohlens. Ammonium hinzufügt (aus dem käuflichen Salz bereitet, in welchem man die vorhandene Kohlensäure bestimmt und danach zur Auflösung die entsprechende Menge Ammoniak giebt), je nach dem Verhältnifs dieser Metalle und unabhängig von den Säuren, mit welchen sie verbunden, die Lösung von purpur bis blau erscheint. Wenn man nun die Menge des zugesetzten Kobalts kennt, so läfst sich durch Farbvergleiche mit Normallösungen die Menge des Nickels finden. — Das Zink findet man durch die Differenz.

Nach E. J. Smith (3) läfst sich das *Cadmium* leicht elektrolytisch dadurch bestimmen, dafs man es in *essigsaurer* Lösung verwendet. Es scheidet sich dann entgegengesetzt der Beobachtung von Clarke (4) in einem Platintiegel krystallinisch ab.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 53. — (2) Phil. Mag. [5] 6, 14. — (3) Ber. 1878, 2048. — (4) Dieser JB. S. 1068.

Der Strom mufs ein starker sein und die Concentration der Lösung etwa 1 : 50.

Nach Ch. A. Cameron (1) eignet sich die Unlöslichkeit des *Bleijodats* zur quantitativen Fällung des *Bleis* mittelst Jodsäure oder jods. Alkali. — Will man hiernach das Blei volumetrisch bestimmen, so mufs man von einem gegebenen gefällten Quantum das Bleijodat abfiltriren und im Filtrat den Ueberschufs des Alkalijodats durch Hyposulfat und Chlorwasserstoffsäure zurückmessen.

F. Stolba (2) bringt zur Titerstellung des *Chamäleons* das *oxals. Blei* in Vorschlag statt der reinen Oxalsäure.

Wie das Zink (3), so können nach G. Parodi und A. Mascazzini (4) auch *Blei*, *Eisen* und *Antimon* quantitativ elektrolytisch auf Platin aus den betreffenden Mineralien oder Erzen niedergeschlagen werden. Das Blei wird zunächst als Sulfat abgeschieden und dieses für die Elektrolyse in weins. Natron gelöst. Antimon scheidet man aus der Lösung des Chlorürs in Ammoniumnitrat oder den Sulfosalzen und Eisen aus derjenigen des Chlorids in Ammoniumdioxalat aus. Das elektrolytisch abgeschiedene Eisen bleibt an der Luft lange unverändert.

Zum Nachweis des *Blei*gehalts im käuflichen *basisch-salpeters. Wismuth* (5) kochen Chapuis und Linossier (6) das Salz mit 15procentiger Natronlauge unter Hinzufügung von gelbem Kaliumchromat aus und fällen das Filtrat mit Essigsäure. $^1/_{5000}$ Blei wird auf diese Weise noch angezeigt. — A. Carnot (7) löst zum gleichen Zweck in Chlorwasserstoffsäure, vertreibt die Salpetersäure durch Erhitzen und fällt mittelst Schwefelsäure unter vorsichtigem Zusatz von Alkohol.

(1) Chem. News **39**, 145; Dingl. pol. J. **230**, 370; Anal. **3**, 338. — (2) Böhm. Ges. d. Wissensch. Ber. — (3) JB. f. 1877, 1064; f. 1876, 998. — (4) Gazz. chim. ital. 1878, 169; Ber. 1878, 1384 (Corresp.). — (5) Dieser JB. S. 294. — (6) Compt. rend. **87**, 169. — (7) Daselbst **86**, 718.

M. P. Muir (1) gründet eine *volumetrische* Bestimmungsmethode des *Wismuths* auf das Verhalten seines Oxalats, aus der salpeters. Lösung des Metalls völlig fällbar zu sein. Man verfährt demzufolge derart, dafs man zu einer Auflösung des Wismuths in Salpetersäure Oxalsäure im Ueberschufs setzt, den Niederschlag (Bi_2, 3 C_2O_4 + aq) (2) mit Wasser kocht, wodurch er in das beständige basische Salz Bi_2O_3, 2 C_2O_3 + aq übergeht und wäscht, bis die Flüssigkeit keine saure Reaction mehr zeigt, sodann in Chlorwasserstoff löst und nun titrirte Chamäleonlösung bis zur Färbung hinzufliefsen läfst. 1 Mol. Oxalsäure zeigt 1 Atom Wismuth an. — Enthält die ursprüngliche Wismuthlösung fremde Metalle, so mufs man sie zunächst durch Wasser unter Hinzufügung von etwas Chlorammonium fällen.

Entgegengesetzt dem Cadmium, welches aus seiner ammoniakalischen Lösung schwammförmig *elektrolytisch* abgeschieden wird (3), läfst sich nach F. W. Clarke (4) das *Quecksilber* auf diesem Wege leicht compact abscheiden. Man verwendet eine Lösung des Chlorids, die man mit Schwefelsäure schwach ansäuert und behufs der Zersetzung in ein Platingefäfs bringt. Das abgeschiedene Quecksilber wird einfach mit Wasser abgespült und getrocknet.

M. C. Lea (5) hat die Einwirkung des Lichts auf *Chlor-* und *Bromsilber* studirt und gefunden, dafs die aus Chlorsilber dadurch entstehende schwarze Masse durch Salpetersäure nicht verändert wird, wodurch sie als *Silberchlorür* (6) oder *Silberoxychlorid* zu betrachten ist, obschon mittelst Einwirkung von Natriumhyposulfit oder Ammoniak aus ihr nur metallisches Silber zurückbleibt. Bromsilber wird dagegen durch Licht zu Silber reducirt.

(1) Chem. Soc. J. 1878, **1**, 70. — (2) Dieser JB. S. 298. — (3) Vgl. übrigens Smith, diesen JB. S. 1066. — (4) Ber. 1878, 1409; Dingl. pol. J. **229**, 396; Sill. Am. J. [3] **16**, 200; Chem. News **38**, 170. — (5) Sill. Am. J. [3] **15**, 189; Chem. Centr. 1878, 290; Dingl. pol. J. **229**, 98. — (6) v. Bibra, JB. f. 1875, 229.

Aehnlich wie Davy (1) hat auch H. Allen (2) der Auflösung von *Molybdänsäure* in concentrirter Schwefelsäure (1 : 10) eine große Reactionsfähigkeit zugeschrieben. Die Lösung soll außer zur Entdeckung der früher (1) erwähnten Substanzen noch dienen zum Nachweis von *Phenol (Carbolsäure)* im Kreosot (Grünfärbung der wässerigen Lösung, die in Purpur übergeht), sowie der *Alkaloïde*, mit welcher sie verschieden gefärbte Niederschläge giebt. — Auch eine Lösung von Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure (1 : 4) ist sehr reactionsfähig und kann in Verbindung mit wenig Salpetersäure ebenfalls zur Entdeckung der Carbolsäure dienen (carmoisinrothe Färbung).

J. R. Santos (3) hat gefunden, daß *neutrales arsenigs. Silber* unlöslich, selbst in concentrirtem Ammoniak, ist und sich nur bei Gegenwart alkalischer Nitrate leicht darin löst. Dagegen löst sich *saures* arsenigs. Silber leicht im Ammoniak. Hiernach sind die Angaben der Lehrbücher zu berichtigen.

V. Goldschmidt (4) hat durch verschieden zusammengesetzte Legirungen von *Gold* und *Silber*, die auf einer Tafel aufgestellt sind, eine *Goldprobe* durch Farbenvergleichung bewirkt.

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen.

W. Hempel (5) hat für die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und *Stickstoff* bei der organischen *Elementaranalyse* die Verbrennung im Vacuum eingeführt. Dieß erzielt man am besten mittelst der Töpler'schen Quecksilberluftpumpe (6), mit welcher auch später der im Verbrennungsrohr sich ansammelnde Stickstoff in das vorgelegte graduirte Rohr gebracht wird. Das erforderliche metallische Kupfer wird in

(1) JB. f. 1876, 1008. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 9, 73. — (3) Chem. News 38, 94. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 142. — (5) Zeitschr anal. Chem. 1878, 409. — (6) Dingl. pol. J. 163, 426.

Pulverform vorgelegt und ist zu dem Ende nach dem Glühen im Wasserstoff noch im Stickgasstrome erhitzt worden (durch Ueberleiten von Luft über das glühende Metall, wobei eine kleine Schicht sich oxydirt). Der Wasserstoff mufs durch Kaliumpermanganatlösung dazu gereinigt werden. Im hinteren Theil des Rohrs bringt man ein Platinschiffchen mit chlorsaurem Kalium an, mittelst dessen anfangs nach dem Auspumpen noch der letzte Rest von Luft vertrieben wird, wonach zum zweiten Male ausgepumpt werden mufs. Die Verbrennung geschieht in gewöhnlicher Weise. Flüssigkeiten werden in eine an beiden Enden ausgezogenes Kugelröhrchen gebracht, von denen das eine Ende zugeschmolzen, das andere indefs mit einem kurzen Pfropf einer sehr leichtflüssigen Legirung aus 10 Thl. Wood'schem Metall und 2 bis 3 Thl. Quecksilber verstopft ist. Um sicher zu sein, dafs aller Kohlenstoff verbrannt ist, mufs man nach Beendigung der Operation bezw. Auspumpen des Stickstoffs und Abnehmen des für diesen bestimmten graduirten Rohrs für diesen Sauerstoff ins Verbrennungsrohr leiten. Die Kohlensäure wird durch Natronkalk absorbirt.

J. A. Wanklyn und W. J. Cooper (1) führen eine *Elementaranalyse* auf nassem Wege mit Hülfe von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung aus und geben Beleganalysen dafür. Man destillirt das Gemisch von Substanz, Kali und Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne. Der Kohlenstoff wird dabei zum Theil in Kohlensäure, zum Theil in Oxalsäure übergeführt, welche Körper aus dem Rückstande nach Hinzufügung von Wasser und Zurücktitriren des überschüssigen Permanganats durch Chlorcalcium gefällt werden.

F. Kopfer (2) hat Seine (3) Methode der *Analyse organischer Körper* im Sauerstoffstrom mittelst glühenden Platins ausführlich veröffentlicht. Bei stickstoffhaltigen Substanzen (namentlich Nitrokörpern) wird Bleisuperoxyd vorgelegt, insgleichen schwefelhaltigen.

(1) Chem. News **38**, 188. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 1. — (3) JB. f. 1876, 958.

Die S. 319 besprochene, von E. Pollacci (1) angegebene Erkennung der reducirenden Eigenschaft *organischer Verbindungen* mittelst Eisenchlorid ist nebst der Bemerkung von Mazzari (2) ausführlicher am anderen Orte abgehandelt.

H. C. Vielhaber (3) hat das chroms. Kalium als Indicator wie für das Chlor auch für *Cyan* titrimetrisch in Anwendung gebracht, namentlich zur Prüfung des *Blausäure*gehalts im *Bittermandelwasser*. Man macht dieses zu dem Ende mit Magnesiumhydroxyd schwach alkalisch.

J. B. Hannay (4) hat Seine (5) Methode der volumetrischen Quecksilberbestimmung auch umgekehrt für die Bestimmung der *Cyanide* verwendbar gemacht. Man versetzt hierfür eine mit Ammoniak alkalisch gemachte Lösung eines Cyanids so lange mit einer titrirten Lösung von Quecksilberchlorid, bis eine Trübung von Oxyd entsteht. *Sehr* grofse Quantitäten von Chlorammonium verhindern die Erscheinung der Trübung bei sehr geringen Mengen Cyan; weder cyans. noch thiocyans. Salz stören aber die Reaction.

A. Link und R. Möckel (6) prüften die Empfindlichkeit von *Blausäure*reactionen. Am besten läfst sich Blausäure nachweisen mit Hülfe der Rhodanbildung, zweckmäfsig unter Zusatz von etwas Natronlauge, um Verflüchtigung des Rhodanammoniums zu verhindern. Diese Reaction erscheint noch in $^1/_{4\,000\,000}$ Verdünnung. Hiernach kommt die Guajakkupferreaction, welche $^1/_{3\,000\,000}$, sodann die Berlinerblaureaction, welche $^1/_{500\,000}$ und endlich kommen die Silber- und Jodamylumreaction, welche $^1/_{360\,000}$ Blausäure anzuzeigen vermögen.

R. Böttger (7) beschreibt den Nachweis der *Blausäure* durch Kupfer und Guajak als Vorlesungsversuch. Bringt man in einen 2 l fassenden Glaskolben einige frisch gestofsene bittere

(1) Gazz. chim. ital. **8**, 80. — (2) Daselbst, 86. — (3) Arch. Pharm. [3] **13**, 408. — (4) Chem. Soc. J. 1878, **1**, 245; Chem. News **37**, 129; Ber. 1878, 807 (Corresp.); Zeitschr. anal. Chem. 1878, 368 (Corresp.). — (5) Tuson und Neison, JB. f. 1877, 1069. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 455. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 409 (Corresp.).

Mandeln und hängt hierauf einen mit Guajaktinctur zuvor getränkten und wieder getrockneten Streifen Filtrirpapier hinein, welcher durch 2000fach verdünnte Kupfernitratlösung gezogen wurde, so wird der Streifen unverändert bleiben. Er bläut sich indefs sofort, sowie eine zerstofsene, mit Wasser erwärmte bittere Mandel hinzugebracht wird.

Nach F. Selmi (1) soll man bei gerichtlichem Nachweis von *Blausäure* einen Ueberschufs an Eisenoxydsalz vermeiden, da eine stark alkalische Lösung von Ferrocyankalium mit frischem Eisenoxydhydrat geschüttelt das Eisencyanür in Eisencyanid verwandelt. — *Cyanquecksilber* wird zweckmäfsig durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wonach übrigens sogleich, damit nicht Sulfocyansäure entstehe, die weitere Behandlung des Objectes vorgenommen werden mufs.

Nach L. Siebold (2) führt man die Titration der *Blausäure* mittelst Silberlösung zweckmäfsig derart aus, dafs man ein bestimmtes Quantum der letzteren zunächst in einen Ueberschufs von Natriumhydroxyd laufen läfst, sodann Zehntel-Silberlösung bis zur Trübung hinzufügt und endlich Normal-Salzsäure bis die Trübung sich verstärkt. Auf diese Weise ist es auch möglich *freie* Blausäure neben Cyanalkali zu bestimmen; man hat dann nur zunächst die Silberlösung bis zur Trübung hinzuzufügen (wodurch das Cyanalkali angezeigt wird), sodann Ueberschufs von Natron und hierauf wieder Silberlösung bis zur erneuerten Trübung (welche jetzt die freie Blausäure anzeigt). — Derselbe verwendet die Reaction von freier Blausäure gegen Silberlösung auch zur Bestimmung *kohlens. Alkalien* gemäfs den Gleichungen: I. $K_2CO_3 + 2HCN + AgNO_3 = KAg(CN)_2 + KNO_3 + CO_2$; II. $KAg(CN)_2 + AgNO_3 = 2AgCN + KNO_3$. Die Lösungen brauchen nicht gekocht zu werden. Man titrirt bis zur Trübung.

C. Himly (3) schüttelt zum Nachweis von *Leuchtgas* im *Brunnenwasser* dieses in gröfserer Menge mit Chlorwasser, setzt

(1) Ber. 1878, 1692 (Corresp.). — (2) Pharm. J Trans. [3] 9, 191; Anal. 3, 343. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 387 (Corresp.).

das Ganze dem Sonnenlichte aus und entfernt das überschüssige Chlor durch Quecksilberoxyd. Ein Geruch nach Elaylchlorür zeigt sodann in der Lösung Leuchtgas an.

R. Anschütz (1) verwendet zum Nachweis von *Fluoren* in *Phenanthren* und *Anthracen* die Thatsache, daſs ersteres zu Diphenylenketon (2) mittelst Chromsäuremischung oxydirt wird. Dieses läſst sich aus den mit Wasserdampf abdestillirten Producten durch Umkrystallisiren mittelst Alkohol leicht rein erhalten und erkennen.

Heinzelmann und Altmann (3) haben nach Mittheilung von Limpricht die Gruppe NO_2 in *Nitroderivaten* durch Erwärmen mit einer titrirten Zinnchlorürlösung bestimmt. Für flüchtige Substanzen verwendet man dafür zwei ineinander geschachtelte Röhren, von denen das Innere etwa 8 mm Weite und 3 cm Länge besitzt, an einem Ende zugeschmolzen und am anderen mit Kork versehen ist. In diesem wird die Substanz mit der Zinnlösung abgewogen und dasselbe in das gröſsere, gleichfalls unten zugeschmolzene Rohr nach Entfernung des Korks eingelassen. Letzteres wird sodann am anderen Ende gleichfalls zugeschmolzen und sodann ins kochende Wasserbad gestellt. Nach Beendigung der Operation miſst man, nach Auffüllung bis zu einem bestimmten Volum, das unangriffene Zinnchlorür zurück.

Nach E. Schulze (4) modificirt man zweckmäſsig die Sachsse'sche Methode (5) der Bestimmung organischer *Amidoverbindungen* derart, daſs man zunächst durch Kochen mit starker Salzsäure das mit dem Säurerest CO vereinigte CH_2 in Ammonsalz verwandelt und danach erst salpetrige Säure wirken läſst. Diese zersetzt die übrigen Gruppen NH_2 in bekannter Weise, mit Ausnahme allerdings derjenigen der aromatischen Amidosäuren (Bildung von Diazoverbindungen bei niederer Temperatur), sowie wahrscheinlich auch der eigentlichen Ammoniumbasen und der Alkaloïde.

(1) Ber. 1878, 1216. — (2) JB. f. 1874, 415. — (3) Ber. 1878, 35; Zeitschr. anal. Chem. 1878, 504 (Corresp.). — (4) Landw. Vers.-Stat. (1877) 20, 117. — (5) JB. f. 1872, 928; vgl. JB. f. 1877, 1087.

C. H. Wolff (1) empfiehlt die von Vierordt (2) eingeführte Methode der quantitativen Spectralanalyse zur Bestimmung des Farbstoffgehalts von *Indigo*sorten. Die betreffende Lösung wird aus 0,5 g Farbstoff und 5 ccm Schwefelsäure zu 1000 ccm verdünnt dargestellt, als Normallösung eine solche von reinem Indigotin verwendet. Zugleich theilt Derselbe mehrere Bestimmungen des *Indigotin*gehalts käuflicher Indigosorten mit.

Nach J. C. Thresh (3) entdeckt man kleine Mengen von *Alkohol* durch die gelbe Farbe, welche Aetzkali mit dem daraus bereiteten *Aldehyd* giebt. Man destillirt die Probe mit Chromsäure und kocht das Destillat eine Zeit lang mit dem Alkali, worauf dann nach dem Hinstellen während ein paar Stunden event. die Färbung eintritt. Auf diese Weise läfst sich noch 0,02 Proc. Alkohol entdecken.

Das Experiment von A. Claus (4), den Nachweis von *Wasser* im *Alkohol* betreffend, ist auch anderen Orts (5) erwähnt worden.

A. Senier und A. J. G. Lowe (6) haben die von Iles (7) vorgeschlagene Prüfung auf Borsäure auch zur Erkennung von *Glycerin* nutzbar gemacht. Zu dem Ende wird die betreffende wässerige Lösung zunächst alkalisch gemacht, sodann etwas Borax damit betupft und dieser in die Flamme gebracht, welche sich nun bei Gegenwart von Glycerin grün färbt. Um auf diese Weise letzteres in *Bier*, *Wein* und *Milch* zu erkennen, mufs man letztere zunächst auf dem Wasserbade verdunsten, den Rückstand mit Alkohol ausziehen, diesen wieder abdunsten, Wasser hinzufügen und nun erst wie oben verfahren. Für Bier kann man auch zweckmäfsig das Hopfenharz zunächst mit Petroleumäther ausschütteln. — Da Ammoniaksalze die Eigenschaft haben, aus bors. Salzen freie Borsäure zu bilden und diese Bil-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 65. — (2) JB. f. 1875, 901. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 9, 408. — (4) JB. f. 1877, Anm. (2). — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 103 (Corresp.). — (6) Chem. Soc. J. 1878, 1, 438; Chem. News 37, 246. — (7) JB. f. 1876, 991.

dung natürlich vermieden werden mufs, so ist auf die Abwesenheit dieser Salze besonders zu sehen.

F. Soxhlet (1) hat durch umfassende Prüfungen bewiesen, dafs die *Traubenzuckerbestimmung* nach Fehling unrichtig ist. Es ist zunächst erheblich unterschieden, ob man die alkalische Kupferlösung verdünnt oder unverdünnt anwendet; nur dann, wenn man die bei der Titerstellung eingehaltene Concentration auch für die Untersuchung festhält, erhält man genaue Resultate. Das Titer der Kupferlösung, in der von Fehling vorgeschriebenen Weise mit 4 Vol. Wasser verdünnt, ist in Wirklichkeit um 3 Proc. verschieden von dem, welchen Fehling angiebt. Aus diesen Gründen ist eine quantitative Bestimmung des *Zuckers* mittelst alkalischer Kupferlösung ganz unmöglich. – Der *Milchzucker* zeigt ein ähnliches Verhalten nicht, sondern reducirt unabhängig von der Verdünnung immer ein gleiches Quantum Kupferlösung (1 g Milchzucker, 1,303 g Kupfer). — Aehnliches hat auch R. Ulbricht (2) gefunden.

Hierzu macht M. Märcker (3) die Bemerkung, dafs nichtsdestoweniger eine quantitative Bestimmung der *Dextrose* mittelst alkalischer Kupferlösung bewirkt werden könne, wenn man das reducirte Kupferoxydul (als Kupfer) wäge, eine Zuckerlösung verwende, welche nicht mehr als 0,12 g Dextrose auf 25 ccm Kupferlösung enthalte und diese Menge bei der Probenahme mit der Versuchsflüssigkeit und Wasser auf 100 ccm verdünne. Die Fehling'sche Lösung soll aufserdem aus 34,632 g schwefels. Kupfer, 36 g Natriumhydroxyd und 173 g Seignettesalz, zu 1 l verdünnt, bereitet werden. Dem Umstande, dafs das Filter beim Filtriren der zur Reduction benutzten Lösung Kupfer zurückhält und das im Wasserstoffstrom reducirte letztere Wasserstoff absorbirt, schreiben sie keine Bedeutung für die (technische?) Bestimmung zu.

(1) Chem. Centr. 1878, 218, 268. — (2) Daselbst, 892. — (3) Chem. Centr. 1878, 584.

Auch H. Rodewald und B. Tollens (1) haben ähnliche Erfahrungen bezüglich der Wirkung der alkalischen Kupferlösung gegen *Milchzucker* gemacht. Diese soll nach Ihnen mit der Untersuchungsflüssigkeit gemischt auf das drei- bis vierfache Volum verdünnt werden und im Ueberschufs vorhanden sein, so dafs auf 1 g krystallisirten Milchzucker 160 ccm Fehling'scher Lösung kommen. 1 Vol. Milchzucker reducirt 7,47 (?) Atome Kupfer. — Auch nach Ihnen wägt man zweckmäfsig das reducirte Kupfer (nach Soxhlet mittelst der Filtration durch Asbest).

D. Lindo (2) hat in dem gelben, durch Einwirkung von Salpetersäure auf *Brucin* (3) entstehenden Körper ein Reagens auf *Glucose* entdeckt. Dieser giebt in alkalischer Lösung (Kali oder Natron) beim Kochen eine tief blaue (übrigens bald verschwindende) Färbung mit dem *Traubenzucker*, während Rohrzucker darauf keine Wirkung hat. Möglicherweise läfst sich diese Reaction zum Nachweis des Traubenzuckers im Urin benutzen, doch haben die einschlägigen Versuche diefs noch nicht sicher gestellt.

H. Pellet (4) bereitet die Fehling'sche Lösung zum Nachweis der *Glucose* neben Rohrzucker, auf die Erfahrungen von Possoz (5) gestützt, nach folgender Vorschrift: 68,7 g krystallisirter Kupfervitriol, 200 g weins. Natronkali, 100 g kohlens. Natrium und 6,87 g Chlorammonium werden zu 1 l Flüssigkeit gelöst. 10 ccm der Lösung reduciren 0,05 g Traubenzucker, welche letztere übrigens in nicht weniger und zweckmäfsig auch nicht mehr als 15 ccm Flüssigkeit enthalten sein dürfen. Will man genau verfahren, so mufs das reducirte Kupferoxydul (welches durch Erwärmen auf dem Wasserbade während einer halben Stunde der Substanzen mit der Kupferlösung abgeschieden wird) aufgelöst, oxydirt und mit Zinnchlorür am besten volumetrisch bestimmt werden. (Vgl. übrigens S. 1075.)

(1) Ber. 1878, 2076. — (2) Chem. News 38, 145. — (3) Dieser JB. S. 912. — (4) Compt. rend. 86, 604. — (5) JB. f. 1872, 981.

H. Hager (1) benutzt eine in folgender Weise bereitete kochsalzhaltige Lösung von essigs. Quecksilberoxyd zur Bestimmung der *Glucose*. 30 g Quecksilberoxyd werden mit 30 g essigs. Natrium, 25 g Essigsäure und sodann 50 g Chlornatrium mit Wasser zu einem l gelöst. Diese Lösung giebt mit Glucose längere Zeit erhitzt eine Abscheidung von Quecksilberchlorür, welches später gewogen wird. 2 Aequivalente Glucose erfordern 18 Aequivalente Quecksilberoxyd. Das Reagens verhält sich gegen Glycerin, Gummi arabicum, Dextrin und Harnsäure indifferent; zur directen Bestimmung des Harnzuckers läfst es sich indefs nicht verwenden, wegen der übrigen reducirenden Körper im Harn.

G. Jones (2) macht den Vorschlag, *Zucker* mittelst angesäuerter Kaliumpermanganatlösung zu bestimmen.

Heinrich (3) hat die Sachsse'sche (4) Methode der Bestimmung von *Dextrose* und *Invertzucker* einer Prüfung unterworfen und im Gegensatz zu Strohmer und Claufs (5) gefunden, dafs dieselbe allerdings bei Gegenwart von Rohrzucker anwendbar ist, sofern man eine Normallösung benutzt, welche in 1000 ccm 25 g Jodkalium, 18 g Quecksilberjodid und 10 g Aetzkali enthält. 40 ccm dieser Lösung reduciren 0,1278 g Dextrose und 0,11877 g Invertzucker. Für die Bestimmung des Invertzuckers ist es wesentlich, dafs man die Jodquecksilberlösung zu der *kalten* Zuckerlösung hinzufügt und dann erst erwärmt, da in diesem Falle die Reductionswirkung deutlicher sichtbar wird. Bei Anwesenheit geringer Mengen Invertzucker empfiehlt sich die Anwesenheit einer sehr verdünnten Zuckerlösung. Durch besondere Versuche wurde ermittelt, dafs die in Rede stehende Jodkaliumquecksilberlösung gegen Ammoniakverbindungen wegen des geringen Kaligehalts *nicht* wirkt.

R. Gscheidlen (6) giebt eine colorimetrische Methode an zur Bestimmung des *Zucker*gehalts der *Milch*, die auf der

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 380 (Corresp.). — (2) Chem. News **37**, 87. — (3) Chem. Centr. 1878, 409; Leips. naturf. Ges. Ber. 1878, 6. — (4) JB. f. 1877, 1087. — (5) Daselbst, 1195. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 506 (Corresp.).

Braunfärbung fufst, welche Milchzuckerlösungen beim Kochen mit Natronlauge zeigen. Die Herstellung der Normallösung geschieht zu dem Ende mittelst einer 4 bis 5 procentigen Milchzuckerlösung, welche mit dem gleichen Volum 20 procentiger Natronlauge verdünnt und sodann 2 bis 3 Minuten lang gekocht wird.

E. W. Davy (1) fand Sein (2) Molybdänsäurereagens auch zum Nachweis des *Phenols* tauglich, welches letztere in verdünnter wässeriger Lösung damit durch Gelb- und Rothbraun eine purpurne Färbung giebt. Das Phenol mufs zu dem Ende weder allzu verdünnt, noch auch im reinen Zustande verwendet werden. Im ersteren Falle tritt gar keine, im letzteren eine blaue Färbung ein. Auch kann man zur Unterstützung der Reaction eine, indefs nur gelinde Erwärmung benutzen. Organische Substanzen beeinträchtigen die Reaction nicht, caustische Alkalien verändern die Purpurfarbe in Grün und starke Säuren stellen sie wieder her. — Durch diese Reaction hat Davy Phenol in verschiedenen *Nahrungsmitteln* nachweisen können und gleichfalls im *Urin*. Auch *Kreosot* kann hierdurch von Phenol unterschieden werden, da jenes eine braune, allmählich gelbbraun werdende Färbung damit giebt. Namentlich bei Anwendung einer fractionirten Destillation, wobei zunächst das Kreosot übergeht, läfst sich die Gegenwart beider Substanzen darthun.

P. Degener (3) benutzt das Verhalten des *Phenols* gegen Bromwasser (Bildung von Tribromphenol) zur titrimetrischen Bestimmung desselben. Das Ende der Reaction erkennt man (nach der Bildung eines voluminösen weifsen Niederschlags, unter fortwährendem Rühren) durch Jodkaliumstärkepapier. Das Bromwasser enthält ungefähr 40 g Brom im l und wird event. unter Zusatz der Hälfte seines Gewichts Bromkalium in Auflösung gebracht. Der Gehalt des Bromwassers mufs unmittelbar vor dem Gebrauche durch Jodkalium und Messung des

(1) Chem. News **39**, 195; Pharm. J. Trans. [3] **9**, 1031. — (2) JB. f. 1876, 1008. — (3) J. pr. Chem. [2] **17**, 390.

ausgeschiedenen Jods mittelst unterschwefligs. Natriums bestimmt werden.

Almén (1) hat die Empfindlichkeitsgrenze der Eisenchloridreaction gegen *Salicylsäure* zu $^1/_{1000000}$ in Lösung festgestellt, während sie von *Carbolsäure* nur $^1/_{8000}$ anzeigt. Die empfindlichste Probe auf diese Säuren ist indeſs Millon's Reagens, welches beim Kochen mit einer Auflösung dieser Säuren, selbst bei sehr geringer Menge einen gelben Niederschlag von basischem Quecksilbersalz giebt, das sich in Salpetersäure mit tief rother Farbe löst. Von Carbolsäure wird hierdurch noch $^1/_{2000000}$ angezeigt, von Salicylsäure noch etwas weniger. Am besten wird die Gegenwart von Carbolsäure in Salicylsäure mittelst unterchlorigs. Natrium und Ammoniak entdeckt, welche erstere damit noch bis zu $^1/_{50000}$ (nach 24 Stunden) an der blauen Farbe erkannt werden kann.

A. H. Allen (2) hat das Verhalten von *Carbolsäure, Kresylsäure* und *Kreosot* gegen verschiedene Lösungsmittel zur Unterscheidung von einander studirt.

P. Schützenberger (3) weist das *Anthrachinon* durch hydroschwefligs. Kalium in alkalischer Lösung nach, welches bei Gegenwart des ersteren damit eine rothe Küpe giebt.

J. E. Reynolds (4) empfiehlt die Bestimmung des *Harnstoffs* nach Hüfner (5) auch für ärztliche Zwecke. Er nimmt dieselbe hierfür in einem Apparate vor, von wo der Stickstoff in einen mit Wasser gefüllten Ballon tritt und das Volum desselben durch die Menge des in einen graduirten Cylinder austretenden Wassers bestimmt wird. Natürlich ist diese Art der Ausführung nur für den angegebenen Zweck brauchbar. Auſserdem beschreibt er noch einen Apparat zur gleichen Operation, mit Hülfe dessen der Stickstoff direct in einen mit Wasser gefüllten graduirten Cylinder tritt und auf diese Weise gemessen wird.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 7, 812. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 9, 284. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 500 (Corresp.). — (4) Phil. Mag. [5] 5, 144; Chem. News 37, 135. — (5) JB. f. 1874, 1052 u. f. 1877, 1078.

A. Downes und T. P. Blunt (1) constatirten, dafs *Oxalsäure*lösungen durch Sonnenlicht zersetzt werden.

A. Scheurer-Kestner (2) empfiehlt zur Bestimmung der *Weinsäure* im rohen *Weinstein* und anderen Substanzen diese in Chlorwasserstoff aufzulösen, das Filtrat mit Natron zu neutralisiren und mit Chlorcalcium zu fällen. Das gewaschene Präcipitat wird durch Glühen in Calciumcarbonat verwandelt und dieses titrirt.

A. Sabanin und N. Laskowsky (3) geben eine Reaction auf *Citronensäure* an, darin bestehend, dafs man diese mit Ammoniak (1 zu $3 NH_3$) in einem zugeschmolzenen Röhrchen auf 110 bis 120° einige Stunden lang erhitzt und nun die erhaltene gelbliche gefärbte Flüssigkeit an der Luft (auf dem Wasserbad) verdampft. Sie färbt sich hierdurch intensiv blau oder grün. Noch 10 mg Citronensäure lassen sich auf diese Weise erkennen. Oxalsäure, Aepfelsäure und Weinsäure beeinträchtigen die Reaction nicht. Um hiernach die Citronensäure in *Fruchtsäften* nachzuweisen, mufs man diese anfangs mit Bleiacetat und die nach Zersetzen des Bleiniederschlags durch Schwefelwasserstoff erhaltene Flüssigkeit durch essigs. Baryum fällen. Das erhaltene Baryumsalz (4) wird sodann mittelst Schwefelsäure zersetzt und das abgeschiedene Säuregemenge nach dem Verdampfen der Lösung geprüft.

Cailletet (5) verwendet zur Prüfung der *Citronensäure* auf *Weinsäure* Kaliumdichromat in Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Weinsäure wird dadurch tief purpurviolett bis schwarz gefärbt, Citronensäure sehr langsam kaffeebraun.

E. Richards und A. W. Palmer (6) haben eine kleine Modification an der Gerland'schen (7) *Gerbsäure*bestimmung angebracht und verfahren danach derart, dafs die Lösung, welche

(1) Chem. News **37**, 19; siehe auch Hartley, daselbst S. 9. — (2) Compt. rend. **86**, 1024; Bull. soc. chim. [2] **29**, 451. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 73; Pharm. J. Trans. [3] **9**, 1008. — (4) Kämmerer, JB. f. 1869, 988. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 499 (Corresp.). — (6) Sill. Am. J. [3] **16**, 196 u. 361. — (7) JB. f. 1868, 718.

auf 100 ccm wenigstens 0,1 bis 0,3 g Gerbsäure enthält, mit Brechweinsteinlösung (6,73 bei 100° getrocknetes $C_4H_4KSbO_7$ auf 1 l) titrirt wird. Den Endpunkt der Reaction erkennt man, nach Hinzufügung der nöthigen Menge essigs. Ammoniaks, um das gerbs. Salz abzuscheiden, durch Schwefelammonium. — Anschliefsend hieran besprechen Sie die verschiedenen Färbungen beziehungsweise Niederschläge, welche die Antimonlösung in manchen gerbstoffhaltigen Pflanzenlösungen hervorruft.

J. David (1) empfiehlt zur Trennung der *Oelsäure* von der *Stearinsäure* ein Gemenge von 30 Vol. Alkohol und 22 Vol. verdünnter Essigsäure (gleiche Vol. Eisessig und Wasser). In diesem löst sich die Oelsäure, während die Stearinsäure zurückbleibt. Zweckmäfsig operirt man auf einem Filter bei verstopfter Trichteröffnung.

F. Selmi (2) giebt (vgl. unten, S. 1084) einige Reactionen auf *Alkaloïde* an. *Narcotin* färbt sich mit Schwefelsäure in der Kälte gelb, sodann nach Hinzufügung von Jodsäurelösung schmutzig violett und endlich nach Sättigen mit Natriumdicarbonat rosa. Rothes Blutlaugensalz und Bromwasser bleichen die Farbe, Chlor zerstört sie. Salpetersäure giebt mit Narcotin eine von Violett in Braun gehende, Spuren von der Säure damit eine kirschrothe Farbe. — *Narceïn* wird durch kleine Mengen von Jodsäure violett gefärbt, im Ueberschufs verschwindet die Farbe; setzt man nun Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich Jod ab und es entsteht darauf durch Natriumdicarbonat keine Färbung. *Thebaïn* färbt sich mit Schwefelsäure und Jodsäure zwar violett, aber nach Hinzufügung von Natriumdicarbonat tritt sodann Entfärbung ein. — Die rothe Lösung von *Veratrin* in concentrirter Schwefelsäure entfärbt sich durch Natriumdicarbonat und oxydirende Mittel mit Ausnahme des Kaliumdichromats, wodurch sie durch Braun in Grün übergeht. — *Brucin*, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löst, bräunt sich durch Jodsäure und giebt darauf mit Natrium-

(1) Compt. rend. 86, 1416. — (2) Monit. scientif. [3] 8, 887; siehe auch Ber. 1878, 1692 (Corresp.).

dicarbonat eine pfirsischblüthrothe Farbe. Mit Chlorwasser wird die schwefels. Lösung roth. — *Digitalin* löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit weinrother Farbe auf, welche durch Chlor und einige oxydirende Mittel zerstört, durch Brom dunkelgrün und durch Kaliumdichromat von braun, grün und endlich blau wird. Bleitetrachlorid erzeugt mit dieser Lösung natürlich einen Niederschlag, während sich diese selbst dabei roth färbt. Mit Jodsäure giebt es anfänglich keine Reaction; wenn man danach aber Schwefelsäure hinzufügt, so entsteht eine gelbe Färbung, die durch Natriumdicarbonat hellgrün wird. — *Cubebin* giebt eine hochrothe Lösung mit Schwefelsäure, die durch oxydirende Mittel entfärbt wird mit Ausnahme von Kaliumdichromat, mit welchem sie durch Braun und Grün in Gelb übergeht. Jodsäure und darauf Schwefelsäure färbt es anfangs violett, sodann blau. Sättigt man jetzt allmählich mit Natriumdicarbonat, so geht die Farbe durch schmutzig roth und rosa in dunkelgrün über. — *Delphinin* erzeugt gleichfalls eine rothe Lösung mit Schwefelsäure, die duch oxydirende Mittel entfärbt wird. Durch Jodsäure und darauf Schwefelsäure scheidet sich Jod aus und sättigt man jetzt mit Natriumdicarbonat, so wird das Product farblos. Verwendet man statt Schwefelsäure concentrirte Salzsäure, so erhält man einen schwarzblauen Niederschlag, welcher durch Natriumdicarbonat zu röthlichen Flocken wird unter Entbindung von Chloroformgeruch. *Aconitin* bräunt sich mit Schwefelsäure, welche Bräunung durch oxydirende Mittel verschwindet; mit Jodsäure reagirt es nicht. — *Canthardin* und *Caffein* geben keine Reaction mit Jodsäure beziehungsweise Schwefelsäure. — Auch *Chinin* und *Cinchonin* bringen Färbungen mit Jodsäure und Schwefelsäure hervor. — Die gelbe Lösung des *Solanins* in Schwefelsäure wird durch Salpetersäure anfänglich roth und dann blaſs, durch Bleitetrachlorid entsteht darin ein rosafarbener Niederschlag und durch Kaliumdichromat geht sie in Gelbgrün über.

Dragendorff (1) theilt das Verhalten einiger Körper

(1) Arch. Pharm. [3] **12**, 200 bis 210.

gegenüber einigen Lösungsmitteln mit, welche bei Seiner *Alkaloïdbestimmung* (1) verwendet werden. *Salicylsäure* wird durch niedrig siedenden Petroleumäther aus saurer Lösung ausgeschüttelt, reichlicher durch Benzol und Chloroform. — *Gelsemin* (2) geht aus alkalischer Lösung in Benzol sowie Chloroform, dagegen nicht in Petroleumäther über; es läfst sich, namentlich zur Unterscheidung von Brucin und Strychnin, an der gelbrothen Färbung erkennen, welche concentrirte Schwefelsäure damit giebt. — *Pilocarpin* aus Jaborandi (3) wird gleichfalls durch Benzol oder Choroform der alkalischen Lösung entzogen. — *Taxin* aus Taxus baccata, welches nach Marmé durch concentrirte Schwefelsäure mit rother Farbe aufgenommen wird, verhält sich gegen Lösungsmittel den vorhergehenden Alkaloïden analog. Die Verbindungen des Taxins mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid und Kaliumplatincyanür sind nach Marmé leicht löslich und können daher wahrscheinlich zur Trennung von den übrigen Alkaloïden benutzt werden. — Im Anschlufs hieran theilt Derselbe eine Modification der bekannten Reaction auf *Brucin* mit, darin bestehend, dafs man dieses in *verdünnter* Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte und 9 Vol. Wasser) auflöst und in die (farblose) Lösung eine sehr verdünnte von Kaliumdichromat einrührt. Die Flüssigkeit färbt sich anfänglich himbeerroth, wird aber bald orangefarben.

B. H. Paul (4) trennt *Cinchonidin* von *Chinin* im Chininsulfat des Handels durch fractionirte Krystallisation und giebt eine Tabelle für den Procentgehalt von Cinchonidin in käuflichem Chininsulfat.

D. Lindo (5) hat in der Anwendung von concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid ein Mittel verzeichnet, *Opiumalkaloïde* zu entdecken. Man giebt das Alkaloïd in ein Glasrohr, löst es ohne Anwendung von Wärme in concentrirter Schwefelsäure, giebt einen Tropfen Eisenchlorid hinzu und er-

(1) JB. f. 1876, 1022. — (2) Daselbst, 898. — (3) JB. f. 1875, 845. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 7, 653, 672. — (5) Chem. News 37, 159.

wärmt nun unter Umschütteln gelinde. *Codeïn* giebt eine blaue, *Morphin* eine indigfarbene Lösung. — How (1) hat diese Reaction auch für andere Opiumalkaloïde angewendet.

Nach umfassenden Untersuchungen von F. Selmi (2) über das Verhalten von *Morphin* in frischen und faulenden Leichenbestandtheilen, namentlich in Rücksicht auf die Leichenalkaloïde (3), zersetzt sich das Morphin in faulenden Leichen und scheint sodann ersetzt zu werden durch ein ihm ähnliches *Leichenalkaloïd*. Aus einem Auszug frischer morphinhaltiger Leichenbestandtheile, der mittelst Alkohol und etwas Schwefelsäure bewirkt und sodann wieder vom Alkohol befreit ist, kann Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur kein, Aether nur sehr wenig Morphin ausziehen. Hingegen kann das Chloroform dazu dienen, verunreinigende Cadaveralkaloïde wegzuschaffen. Das Morphin selbst wird sodann aus dem (wässerigen) Rückstande mittelst Weinsäure-Amyläther ausgezogen, den man durch Sättigen von Amylalkohol mit trockener Weinsäure erhalten kann. Aus der auf diese Weise gewonnenen Lösung läfst sich durch Schütteln mit Wasser (1/6 des Volums) das Alkaloïd ausziehen und an seinen Reactionen erkennen. Ein Theil des letzteren zersetzt sich indefs bei der Operation (dem Verdampfen seiner sauren wässerigen Lösung an der Luft) und um diefs zu verhindern, mufs man die Verdampfung im luftleeren Raum vornehmen. Selmi hat sodann noch eine neue Reaction auf Morphin angegeben, welche darin besteht, dafs wenn man dieses in Substanz mit Jodsäurelösung so lange behandelt, bis kein Jod mehr abgeschieden wird und darauf der Masse Schwefelsäure hinzufügt, eine orangerothe Färbung entsteht und wenn man nun mit Soda sättigt, diese in Rothviolett übergeht. Aufserdem bildet die Auflösung von Morphin (1/2 mg) in Schwefelsäure (4 bis 5 Tropfen) beim Erwärmen eine violette Flüssigkeit, welche mit verschiedenen Reagentien respective Niederschläge und Färbungen giebt. —

(1) Chem. News 37, 244. — (2) Monit. scientif. [3] 8, 877. — (3) Dieser JB. S. 917.

Pellagri giebt in vorstehender Abhandlung gleichfalls eine Reaction auf Morphin an, welche übrigens auch dem *Codeïn* eigen ist und darin besteht, dafs man durch Erwärmen mit Schwefelsäure und Salzsäure dieser Alkaloïde rothe Lösungen erhält, die beim Neutralisiren mit Natriumdicarbonat purpurfarben werden, welche letztere Farbe durch Jodtinctur in Grün übergeht.

Nach Untersuchungen von F. Selmi (1) zersetzt sich *Codeïn* durch faulende Leichenbestandtheile.

F. Selmi (2) giebt an, dafs das *Strychnin* sich gegen Jodsäure derart charakteristisch verhalte, dafs bei Anwendung einer Lösung von dieser in Schwefelsäure das damit übergossene Strychnin sich zunächst gelb, dann ziegelroth und endlich (sehr langsam) lebhaft violettroth färbe.

D. Lindo (3) beschreibt eine Reaction auf *Elaterin*, darin bestehend, dafs man dasselbe in flüssigem Phenol auflöst und sodann wenig Schwefelsäure hinzugiebt, worauf eine carminrothe Färbung eintritt. Andere Alkaloïde sollen diese Reaction nicht geben; Alkalien zerstören sie.

Nach F. B. Power (4) giebt *Emetin* mit unterchlorigs. Calcium eine hell orangefarbene bis citronengelbe Färbung, welche noch verstärkt wird, wenn man mit etwas Essigsäure ansäuert. Auf diese Weise läfst sich auch das Alkaloïd in der Ipecacuanhawurzel erkennen.

G. Wolfram (5) empfiehlt das phosphorwolframs. Natron zur Abscheidung des *Theobromins* aus dem *Cacao*. Der wässerige Aufgufs des letzteren wird zunächst mit Bleisalz gefällt und diese Fällung nach der Entfernung des Bleis durch Schwefelsäure mit phosphorwolframs. Natron versetzt. Der letztere Niederschlag wird durch Baryt zersetzt.

(1) Monit. scientif. [3] **8**, 889. — (2) Ber. 1878, 1692 (Corresp.). — (3) Chem. News **37**, 85; Pharm. J. Trans. [3] **8**, 790; Zeitschr. anal. Chem. 1878, 500 (Corresp.). — (4) Pharm. J. Trans. [3] **8**, 844. — (5) Dingl. pol. J. **230**, 240.

B. H. Paul und C. T. Kingzett (1) bringen eine Notiz über die Werthbestimmung von *Catechu* und *Mimosenrinde* (Acacia mimosa), aus welcher hervorzuheben ist, daſs Sie es für zweckmäſsig halten, daraus durch Fällen des Saftes mit Bleiacetat, der durch Auskochen der Substanzen mit Schwefelsäure erhalten wird und Zersetzen des Präcipitats u. s. w. eine besondere Säure, die *Mimogerbsäure*, darzustellen und nach der Menge der letzteren den Werthgehalt festzustellen. Die Säure giebt mit Ammoniak eine rothe, mit Eisenchlorid eine dunkle Färbung.

J. Wiesner (2) entdeckte in dem *Phloroglucin* bei Gegenwart von Salzsäure ein Reagens auf *Holzstoff*, welcher dadurch lebhaft roth ins violett gehend gefärbt wird. Eine 0,01 procentige Lösung ruft noch nach Befeuchtung mit Salzsäure eine deutliche Rothfärbung auf Fichtenholz hervor. — Hierzu machen R. v. Wagner (3) und A. Kielmeyer (4) Bemerkungen. Ersterer giebt an, daſs die Reaction bei der *Cellulose*, nachdem dieselbe der Behandlung in den Papierfabriken durch Natronlauge und Chlorkalk unterworfen ist, nicht mehr eintrifft und Letzterer, daſs Er schon vor Jahren eine ähnliche Reaction mit einem *amidirten Anthracen* auf Fichtenholz erhalten habe.

Nach E. Geiſsler (5) bestimmt man die *Säuren* in *Oelen* derart, daſs man zunächst dieselben mit Aether ausschüttelt (der dreifachen Menge vom Oel), dieser Lösung einen Tropfen alkoholischer Rosolsäurelösung hinzufügt und mit alkoholischem Kali unter Umschwenken auf Roth titrirt.

Dragendorff (6) hat eine Reihe von ätherischen und fetten *Oelen* in ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid und concentrirte Schwefelsäure, Choroform, Eisenchlorid und concentrirte Schwefelsäure, sowie Chloroform und concentrirte Schwefelsäure untersucht und die dadurch hervorgebrachten Farbveränderungen tabellarisch zusammengestellt.

(1) Chem. Soc. J. 1878, [illegible], 217. — (2) Dingl. pol. J. [illegible], 397; Zeitschr. anal. Chem. 1878, 511 (Corresp.). — (3) Dingl. pol. J. [illegible], 178. — (4) Dingl. pol. J. [illegible], 584. — (5) Dingl. pol. J. [illegible], 92. — (6) Arch. Pharm. [3] [illegible], 289 bis 298.

Muter (1) behandelt zum Nachweis von *fetten Oelen* im *Copaivabalsam* diesen mit alkoholischem Natron, neutralisirt die Masse danach mit Schwefelsäure, dampft ein und zieht mit Aether-Alkohol aus. Enthält der Rückstand neben Natriumsulfat noch öls. Natron, so läfst sich dieses durch Salzsäure zersetzen und das abgeschiedene Oel kann man durch Erwärmen des Gemisches mit Wachs zu einem festen Kuchen zusammenschmelzen und derart wägen.

E. Schmidt (2) hat im Jahre 1877 eine Modification der Donath'schen (3) Methode zur Prüfung des *Bienenwachses auf Harz* gegeben, darin bestehend, dafs man 5 g Substanz mit der 4 bis 5 fachen Menge roher Salpetersäure von 1,32 bis 1,33 spec. Gewicht zum Sieden erhitzt, *eine* Minute lang darin erhält, sodann ein gleiches Volum kalten Wassers und endlich unter Umschütteln Ammoniak bis zum starken Vorwalten hinzufügt. Reines Wachs zeigt sich hierdurch nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit als gelbe, mit Fichtenharz verfälschtes als rothbraune Masse. Die Methode ist bei 1 Proc. Verfälschung noch sicher.

G. Bunge und O. Schmiedeberg (4) scheiden die *Hippursäure* und *Benzoësäure* aus Geweben derart ab, dafs Sie zunächst ein eiweifsfreies Extract darstellen, dieses mit Alkohol ausziehen, den Auszug verdunsten und den Rückstand nach dem starken Ansäuern mittelst Chlorwasserstoff mit Essigäther ausschütteln. Das mit ausgezogene Fett wie die Benzoësäure werden darauf durch Petroleumäther, in welchem beide Körper löslich sind, entfernt und kann die Hippursäure aufser durch Umkrystallisiren auch durch das Zinksalz gereinigt werden, welches in Alkohol löslich ist.

A. Lifsauer (5) hat über die Methode, die Filtrations- und Absorptionsfähigkeit der verschiedenen Bodenarten zu bestimmen,

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 394 (Corresp.). — (2) Ber. 1877, 837; Zeitschr. anal. Chem. 1878, 509 (Corresp.). — (3) Vgl. die JB. f. 1872, 920 angeführte Abhandlung. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 380 (Corresp.); vgl. JB. f. 1877, 975. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 515 (Corresp.) aus Landw. Vers.-Stat. **19**, 11.

gearbeitet. Die dazu dienenden Apparate bestehen aus Cylindern mit Siebboden. Zu den Filtrationsversuchen wurde in Wasser fein zertheilte Stärke, zu den über Absorption Urin verwendet.

C. Himly (1) prüft *Mehl* auf mineralische Stoffe mittelst Chloroform. Beim Schütteln mit demselben scheidet sich ersteres unter seiner Oberfläche ab, während die schweren mineralischen Bestandtheile sich am Boden des Gefäfses ablagern. — Dasselbe Verfahren hat A. Dupré (2) für die Entdeckung von *Alaun* im *Mehl* in Vorschlag gebracht.

H. Bornträger (3) verascht das *Mehl* behufs der Analyse durch Verbrennen mittelst salpeters. Ammons.

A. Gautier (4) bestimmt die *Gerbsäure* des *Weins* auf die Weise, dafs er 100 bis 200 ccm des letzteren mit 1 bis 2 g frisch gefälltem kohlens. Kupfer schüttelt, der Mischung sodann ein gleiches Volum Alkohol hinzufügt und dieselbe 12 bis 20 Stunden lang hinstellt. Die Gerbsäure schlägt sich als unlösliche Kupferverbindung nieder, während der Weinfarbstoff (wahrscheinlich auch mit Kupfer verbunden) in Lösung bleibt. Um den Gerbstoff des Weins, das *Oenotannin*, rein zu gewinnen, entfernt man zweckmäfsig zunächst die Farbstoffe mit Natronlauge (unter Vermeidung eines Ueberschusses) und nachheriger Hinzufügung von 15 Proc. Salmiak zur neutralen Mischung Man filtrirt sodann, fällt mit Kupfercarbonat, läfst zwei Tage stehen, zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, erhitzt die so behandelte Masse auf 100°, verdunstet danach das Filtrat im Vacuum, nimmt den Rückstand in Aether auf und verdunstet die Lösung über Schwefelsäure unter einer mit Kohlensäure gefüllten Glocke. Der reine Körper bildet farblose oder schwach rosenroth gefärbte Häutchen (?), schmeckt adstringirend, ist in Alkohol, Aether und Wasser löslich. Er wird aus der wässerigen Lösung durch Leim nur schwierig gefällt, durch Alkalien

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 508 (Corresp.); vgl. Hager, daselbst 509. — (2) Anal. 3, 283. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 440. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 222 (Corresp.).

gebräunt, durch Eisenoxydsalze mit grüner Farbe gefällt und werden alkalische Silberlösungen dadurch in der Wärme reducirt.

H. Hager (1) bestimmt den *Alkohol-* und *Extract*gehalt von *Weinen* durch das spec. Gewicht und hat zu dem Ende eine Tabelle für den Extractgehalt nach dem spec. Gewicht aufgestellt.

W. Stein (2) hat in der Wolle, mit oder beziehungsweise ohne Beize (Thonerde), ein Mittel erkannt zum Nachweis künstlich gefärbter *Weine*. *Fuchsin* und *Indigo* werden direct durch Eintauchen von Wollfaser in den Wein (oder Kochen damit) auf dieser niedergeschlagen und an der erzeugten Färbung erkannt. Setzt man Alaunlösung zu, kocht sodann den Wein mit der Wolle auf und läfst etwa eine Stunde hindurch stehen, so haben sich die Farbstoffe : *Rothholz*, *Cochenille* und *Blauholz* auf der Wolle abgeschieden. Wäscht man diese nun aus und übergiefst mit schwefliger Säure, so erkennt man Rothholz an der Entfärbung zu Gelb, während Cochenille dadurch nur einen gelblichen Ton erhält; Blauholz erkennt man dagegen durch Kalkwasser, wodurch die imprägnirte Wolle graublau bis blau wird. — Andere Farbstoffe findet man danach auf die Weise, dafs man einen Tropfen Wein bei 100° auf weifsem dünnem Carton trocknet und ihn sodann in eine Lösung von essigs. Thonerde bringt. Geht dabei die Farbe von Blauroth oder Violett in Blau über, so hat man es mit dem Farbstoff der *Malven* oder *Ligusterbeeren* zu thun, ist die Farbe des eingetrockneten Tropfens nach dem Liegen in der Thonerdelösung nur roth mit blauem Ton, so sind andere fremde Farbstoffe (Kirschen, Heidelbeeren, Hollunderbeeren) vorhanden. Der Weinfarbstoff wird durch diefs Verfahren schmutzig rosa gefärbt, bei Burgunder mit einem bräunlichen, bei Elbwein und anderen Rothweinen mit schwach bläulichem Tone.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 502 (Corresp.). — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 111 (Corresp.).

F. A. Flückiger (1) erkennt *Fuchsin*, namentlich im *Wein* und *Himbeersaft*, durch Chlorwasser oder Brom. Jenes giebt in sehr verdünnter Lösung damit eine tief dunkle Färbung und Brom bewirkt anfangs eine Violettfärbung, später Abscheidung violetter Flocken. Der Farbstoff des Weins sowie der Himbeeren wird durch diese Reagentien sogleich zerstört.

C. Neubauer und E. Borgmann (2) haben die Reichardt'sche (3) Prüfung von *Wein* auf *Glycerin* nur bedingungsweise zulässig gefunden. Das nach Letzterem abgeschiedene Glycerin ist mit stickstoffhaltigen Substanzen verunreinigt; es können indefs mit 1 bis 3 Proc. Glycerin verfälschte Weine hierdurch nachgewiesen werden. Eine Verfälschung mit letzterem sicher zu erkennen wird übrigens dadurch erschwert, dafs bis jetzt ein Maximalgehalt des Weines an demselben nicht aufgestellt werden kann.

B. Haas (4) beschreibt eine neue *Mostwage*, welche W. Pillitz (5) als Sein (6) Product anspricht.

E. Ludwig (7) beschreibt eine Methode zum Nachweis des *Quecksilbers* in *thierischen Substanzen*. Die Abscheidung des Metalls wird aus der mit Salzsäure angesäuerten (Harn), beziehungsweise mit Salzsäure und chlors. Kali behandelten (feste Organe) Masse durch Zinkstaub bewirkt mittelst Umrühren und Hinstellen. Nachdem sich darauf das Amalgam abgesetzt hat, wird es getrocknet und sodann, da es organische Substanzen einschliefst, in einem Verbrennungsrohr, das zu einer Capillare ausgezogen ist, derart erhitzt, dafs die entweichenden Quecksilberdämpfe über glühendes Kupferoxyd streichen. Die Capillare, in welchem sich das verdichtete Quecksilber befindet und welche an beiden Seiten sich zu einer Kugel erweitert, wird darauf mit der Kugel nach dem Verbrennungsrohr hin abgeschnitten und nachdem man in diese etwas Jod geschüttet,

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 108 (Corresp.). — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 442. — (3) JB. f. 1877, 1201. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 422. — (5) Daselbst, 428. — (6) JB. f. 1876, 1042. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 395 (Corresp.).

am anderen Kugelende mit einem Aspirator verbunden. Man erwärmt sodann das Jod, setzt den Aspirator in Thätigkeit und erhält auf diese Weise bei der kleinsten Menge vorhandenen Jods die charakteristischen rothen Krystalle von Quecksilberjodid. — Hierzu macht P. Fürbringer (1) kritische Bemerkungen, wonach Er statt des Zinkstaubes Messingwolle empfiehlt, welche in die auf 60 bis 80° erwärmte angesäuerte Masse eingetragen und 5 bis 10 Minuten lang mit derselben in Berührung gelassen werden soll. Das Amalgam wäscht man darauf anfänglich mit Wasser, sodann mit Alkohol und Aether, trocknet es und schiebt es endlich in ein Stück an der einen Seite zu einer einfachen offenen Capillare ausgezogenen Verbrennungsrohrs, welches sodann auf der anderen Seite gleichfalls zur offenen Capillare ausgezogen wird. Die Gesammtlänge des spindelförmigen Rohrs beträgt etwa 15 cm und der mittlere weitere Theil hat 4 cm Länge sowie 0,6 bis 0,8 cm inneren Durchmesser. Indem man nun das Amalgam im Rohr erhitzt, erhält man in der Capillare Quecksilberringe, welche durch Erwärmen mit wenig Jod in das charakteristische Jodid übergehen. Schleimige und eiterige Niederschläge im *Harn* erheischen vorhergehende Filtration des letzteren, dagegen verhindern weder Glucose noch Eiweifs die Abscheidung.

F. Selmi (2) beschrieb die bei toxicologischen Untersuchungen schon früher von Ihm (3) beobachtete *phosphorhaltige Substanz* etwas genauer. Sie findet sich namentlich in Eingeweiden, die in Alkohol aufbewahrt wurden. Sie ist in Schwefelkohlenstoff und Aether löslich, wird durch Silbernitrat braun gefällt und ist leicht flüchtig. Eine ähnliche Substanz entsteht bei langsamer Fäulnifs von Eiweifs oder Eidotter.

J. Munk (4) bestimmt das gleichzeitig neben Chlornatrium im *Speichel* vorkommende *Rhodannatrium* durch Fällen des alkoholischen Auszugs *mit Silberlösung*, Glühen des Niederschlags

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 526 (Corresp.); Pharm. J. Trans. [3] 9, 26. — (2) Ber. 1878, 1691 (Corresp.). — (3) JB. f. 1876, 982. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 119 (Corresp.).

mit Soda und Salpeter und Fällen der erhaltenen Schwefelsäure. Statt des alkoholischen Auszugs läfst sich auch das Filtrat vom Essigsäureniederschlag des Speichels verwenden. Ist der Speichel ausnahmsweise sauer, so mufs er vor der Operation mit Soda neutralisirt werden.

T. Redwood (1) hat zur Bestimmung des *Schmelzpunktes der Fette* einen Apparat vorgerichtet, bestehend in einem kleinen Becherglase mit wenig Quecksilber, auf welchem ein erstarrter Tropfen des zu untersuchenden Fettes sitzt. Das kleine wird in ein gröfseres Becherglas mit Wasser gesetzt, welches im Wasserbade erwärmt werden kann. Der Schmelzpunkt wird daran erkannt, dafs das Fett in die Vertiefung, welche man durch ein demselben genähertes Thermometer im Quecksilber erzeugt hat, fliefst.

M. Siewert (2) empfiehlt für die *Fettextraction* statt des gebräuchlichen Aethers Schwefelkohlenstoff (Destillation im Wasserstoffstrom) zu verwenden, da beim späteren Eintrocknen eines ätherischen Extractes Verdunstung von Fettsubstanz stattfindet.

Nach den Untersuchungen von H. Ritthausen und H. Settegast (3) läfst sich der *Stickstoff*gehalt pflanzlicher *Eiweifskörper* nur nach der Dumas'schen Methode und keineswegs durch Verbrennung mit Natronkalk bestimmen, da diese eine unvollständige ist.

J. Lehmann (4) läfst zur Bestimmung des *Fett-* und *Caseïn*gehalts der *Milch* diese auf Thonplatten austrocknen, die auf ein Glasgefäfs gesetzt, welches wenig concentrirte Schwefelsäure enthält und mit diesem leer und aufgefüllt gewogen werden. Der nach Verlauf von 2 Stunden auf der Platte hinterbleibende Rückstand wird mittelst eines Hornspatels abgenommen und bei 105° getrocknet. Aus dem so gewonnenen Gemenge von Caseïn und Fett zieht man letzteres auf einem

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 510 (Corresp.). — (2) Landw. Vers.-Stat. 22, 317. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 501 (Corresp.). — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 388 (Corresp.).

Filter durch Aether (anfangs mittelst Aufgiefsen, sodann Pulvern des Rückstandes und Zerreiben mit dem Lösungsmittel) aus. Das zurückbleibende Caseïn wägt man nach dem Trocknen, verascht es sodann und bringt die erhaltene Asche in Abrechnung.

F. Selmi (1) fand in der gemeinschaftlichen Anwendung von wolframs. Natron und alkoholischem Ammoniak vor mehreren anderen Reagentien (Zinksulfat, Bleiacetat, Gerbsäure) ein sicheres Mittel, um *Blutflecke* in gefärbten Stoffen zu erkennen. Zu dem Ende zieht man zunächst die Flecke mit Wasser aus, fällt darauf diese Lösung nach Sonnenschein (2) mit wolframs. Natrium und Essigsäure, behandelt den abgetropften Niederschlag mit alkoholischem Ammoniak (1 Vol. concentrirtem Ammoniak und 8 Vol. absolutem Alkohol), läfst einige Stunden digeriren, verdampft das Filtrat und fügt dem trockenen Rückstand einen Tropfen Essigsäure sowie Chlornatriumlösung hinzu. Man erhält auf diese Weise stets sicher *Häminkrystalle*.

Die Abhandlung von F. W. Pavy (3) über die Bestimmung des *Zuckers* im *Blut* ist auch anderen Orts (4) im Druck erschienen.

Dragendorff (5) schüttelt zur Prüfung des *Harns* auf *Carbolsäure* diesen zunächst mit Petroleumäther, worin letztere übergeht, welche sodann durch die gebräuchlichen Reagentien (Eisenchlorid, Bromwasser, Chlorkalk nnd Ammoniak, Quecksilberoxydnitrat mit etwas salpetriger Säure) erkannt werden kann.

E. Reichardt (6) warnt vor der directen Bestimmung des *Chloroforms* im *Harn* mittelst Fehling'scher Lösung, weil nach Chloroformwirkung häufig Zucker im Harn auftritt. Es ist daher nöthig, zunächst ersteres durch Destillation abzuscheiden.

(1) Monit. scientif. [3] 8, 1015. — (2) JB. f. 1873, 980. — (3) JB. f. 1877, 1093. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 8, 28. — (5) Arch. Pharm. [3] 12, 298. — (6) Arch. Pharm. [3] 12, 252.

H. Senator (1) schüttelt zur Bestimmung des *Indicans* im *Harn* (2) den mit der gleichen Menge rauchender Salzsäure gemischten letzteren, nach Hinzufügung einer concentrirten Chlorkalklösung, mit Chloroform. Dieser färbt sich bei Gegenwart von Indican dadurch tief blau und läfst sich durch Verdunsten der Lösung letzteres abscheiden.

Th. Weyl (3) hat eine sehr empfindliche Reaction auf *Kreatinin* angegeben, darin bestehend, dafs man eine Lösung desselben mit einer sehr dünnen wässerigen Lösung von Nitroprussidnatrium versetzt und sodann wenig verdünnte Natronlauge hinzugiebt, worauf die Masse eine schön rubinrothe Farbe annimmt. Die Färbung hält sich nur kurze Zeit; Ammoniak und kohlens. Ammon darf für Natron nicht substituirt werden; durch Anwesenheit von Zucker und Eiweifs wird sie nicht beeinträchtigt, weshalb sie auch für *Harn*untersuchungen anwendbar ist. Die Reaction zeigt noch 0,287 Prom. reines Kreatinin beziehungsweise 0,66 Prom. Kreatinin im Harn an. *Kreatin* zeigt die Reaction nicht; da aber dieses durch verdünnte Schwefelsäure in Kreatinin umgewandelt werden kann, so läfst sie sich auch zur Erkennung des ersteren benutzen.

C. Tanret (4) benutzt zum Nachweis des *Albumins* im *Urin* eine Lösung von 3,32 g Jodkalium, 1,35 g Quecksilberchlorid, 20 ccm Essigsäure und Wasser bis 60 ccm Flüssigkeit. Uebrigens geben auch *Harnsäure, Alkaloïde* und *Mucin* Niederschläge mit diesem Reagens. Bei Gegenwart von Harnsäure mufs man daher den Urin verdünnen; die Alkaloïdfällung löst sich durch Alkoholzusatz, der Mucinniederschlag entsteht erst allmählich.

Nach R. Ultymann (5) versetzt man zum Nachweis von *Gallenfarbstoffen* im *Harn* denselben zu 10 ccm mit 3 bis 4 ccm Kalilauge (1 : 3) und säuert sodann mit Salzsäure an. Bei

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 126 (Corresp.). — (2) JB. f. 1877, 1098. — (3) Ber. 1878, 2175. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 525 (Corresp.). — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 523 (Corresp.).

Gegenwart von Gallenfarbstoff erscheint die Mischung smaragdgrün.

Apparate.

H. Wild (1) beschreibt ein *Controlbarometer*.

F. C. G. Müller (2) empfiehlt ein neues signalisirendes und selbstregistrirendes *Gefäfsbarometer*.

W. C. Röntgen (3) berichtet über ein *Aneroïdbarometer* mit Spiegelablesung.

J. B. Jordan (4) hat ein *Glycerinbarometer* construirt.

E. Gerland (5) hat ein von Breithaupt construirtes neues *Kathetometer* beschrieben.

Raulin (6) beschreibt einen *Wärmeregulator* für Trockenapparate in Laboratorien.

O. Naumann (7) hat einen selbstthätigen *Thermoregulator* construirt.

F. Neesen (8) beschreibt eine Modification der Geifsler'schen Quecksilberluftpumpe.

v. Feilitzsch (9) hat eine hydrodynamische *Luftpumpe* construirt.

F. Mohr (10) empfiehlt, den Stoff zu den *Urmafsen* aus *Kohlenkalk* (sogenanntem *schwarzen Marmor)*, sowie zu den *Urgewichten* aus kieselsäurereichem Glase zu nehmen [statt aus Bergkrystall (11)].

J. Emerson-Reynolds (12) hat einen *Mefsapparat* für das Laboratorium-*Spectroskop* beschrieben.

(1) N. Petersb. Acad. Bull **25**, 121. — (2) Ann. Phys. [2] **4**, 286. — (3) Ann. Phys. [2] **4**, 305. — (4) Dingl. pol. J. **227**, 507. — (5) Ann. Phys. [2] **4**, 299. — (6) Dingl. pol. J. **227**, 268. — (7) Dingl. pol. J. **226**, 276. — (8) Ann. Phys. [2] **2**, 608. — (9) Dingl. pol. J. **229**, 389. — (10) Ann. Chem. **194**, 40. — (11) Vgl. Stern, JB. f. 1874, 1068. — (12) Phil. Mag. [5] **5**, 106; Chem. News **37**, 115.

P. Casamajor (1) berichtet über einen *Löthrohrblasebalg*, wozu W. A. Ross (2) eine Bemerkung macht.

Zur Darstellung aschefreier *Filter* zieht P. T. Austen (3) das Papier mit einem Gemenge von (2 Thl.) Chlorwasserstoff und (1 Thl.) Fluorwasserstoffsäure aus. — Derselbe empfiehlt *Infusorienerde* zum Trocknen.

C. J. Woodward (4) beschreibt eine bewegliche Spitze für die *Spritzflasche*.

F. Stolba (5) empfiehlt die Verwendung der Glaswolle zum *Filtriren* und beschreibt dazu einen Apparat, in welchem man zugleich die betreffenden Niederschläge trocknen und wägen kann.

R. Muenke (6) empfiehlt *Bürettenträger* neuerer Construction, sowie (7) *Klemmen* mit paralleler Führung und *Gebläselampen*.

H. Bunte (8) beschreibt eine *Bürette* zur Untersuchung von *Gas*gemengen, an welcher E. Büchner (9) eine Verbesserung anbringt.

M. Süſs (10) beschreibt einen Aufsatz für *Exsiccatoren*, der gestattet, daſs die durch heiſse Gegenstände im Innern erwärmte Luft entweichen kann und durch trockene ersetzt wird:

E. Hoffmann (11) hat einen *Infundirapparat* mit constantem Niveau und Petroleumheizung beschrieben.

C. Reischauer (12) empfiehlt ein verbessertes U förmiges Rohr zum Trocknen der *Gase*.

F. Hurter (13) empfiehlt ein *Anemometer* für den Laboratoriumsgebrauch, welches die Geschwindigkeit des *Gas*troms fortwährend anzeigt.

(1) Chem. News **37**, 201; **38**, 100. — (2) Daselbst **38**, 45. — (3) Chem. News **37**, 146. — (4) Chem. News **37**, 23. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 79 (Corresp.). — (6) Dingl. pol. J. **229**, 366. — (7) Daselbst **230**, 36. — (8) Dingl. pol. J. **227**, 167. — (9) Daselbst **228**, 46. — (10) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 319. — (11) Arch. Pharm. [3] **12**, 43; Dingl. pol. J. **229**, 343. — (12) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 472 (Corresp.). — (13) Dingl. pol. J. **229**, 160.

G. Gore (1) construirte ein System von U förmigen, mit einander verschmolzenen Röhren für die *Absorption* von *Gasen*.

F. Schwackhöfer (2) hat einen zweckmäfsigen Apparat zur Bestimmung der *Luftfeuchtigkeit* für forstwirthschaftlich-meteorologische Versuche beschrieben.

W. v. Miller (3) beschreibt einen neuen Apparat zur indirecten Bestimmung der *Kohlensäure*.

H. H. B. Shepherd (4) hat dem Will-Varrentrapp-schen Apparat für die *Stickstoff*bestimmung eine neue Form gegeben.

L. Laurent (5) beschreibt ein neues *Saccharometer*, welches statt der Herbeiführung gleicher Färbung diejenige der gleichen Helligkeit beider Hälften des Gesichtsfeldes bezweckt.

Heuser (6) hat ein *Lactoskop* beschrieben.

v. Zahn (7) construirte ein *Spectrophotometer*.

(1) Dingl. pol. J. **230**, 134. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **76**, 927. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 76. — (4) Chem. News **38**, 251. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 190 (Corresp.). — (6) Dingl. pol. J. 1877, **225**, 288; Zeitschr. anal. Chem. 1878, 240 (Corresp.). — (7) Leipz. naturf. Ges. Ber. 1878, 1.



Technische Chemie.

Allgemeines; Metalle, Legirungen.

Von F. A. Walker (1) ist ein Bericht über die Urtheile der technischen Commission bezüglich der auf der internationalen *Ausstellung* in *Philadelphia* erschienenen Präparate in Druck gegeben.

H. Grüneberg (2) berichtet in der unten gegebenen Quelle über den *chemischen Theil* der *Pariser Ausstellung* vom Jahre 1878; auch von Jossinet findet sich ebendaselbst ein speciellerer Bericht über denselben Gegenstand.

Eine umfassende Schilderung der am Unterharz üblichen *Hüttenprocesse* geben Wimmer und Bräuning (3).

C. Hartmann (4) bespricht die zwischen der äufseren Erscheinung und inneren Eigenschaften des *Roheisens* bestehenden Beziehungen.

M. du Puy (5) bespricht in längerer Abhandlung die bisherigen Bemühungen zur *directen Darstellung von Eisen* aus seinen Erzen mit Umgehung der Gufseisenerzeugung und theilt seine eigenen Erfahrungen über diesen Gegenstand mit.

(1) Philadelphia, 1878. — (2) Chem. Ind. 1878, 295 u. 297. — (3) Dingl. pol. J. 228, 142. — (4) Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1878, 22, 89. — (5) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1878, 68.

Auch J. v. Ehrenwerth (1) bespricht unter besonderer Berücksichtigung des Siemens'schen (2) Verfahrens denselben Gegenstand.

In der unten gegebenen Quelle ist das neuerdings von Blair (3) befolgte Verfahren zur Herstellung von *Eisenschwamm* des Nähern beschrieben. Es wird bei demselben die Beobachtung benutzt, wonach die Reductionszeit der Erze durch einen Zusatz von etwa nur 5 Proc. gelöschten Kalkes ganz erheblich gekürzt wird und 6 Stunden nicht überschreitet. Waren die verwendeten Erze rein und reich, so ist der gebildete Schwamm direct zu Stahlwerkzeugen zu verarbeiten. Den Schwamm von armen Erzen dagegen verarbeitet man zweckmäfsig nach dem Siemens-Martin-Procefs (2) weiter.

Tholander (4) findet durch Seine Arbeit über die Reduction der *Eisenerze*, dafs gerösteter *Magneteisenstein* leichter als ungerösteter sich reduciren läfst, wogegen *Hämatit* sich umgekehrt verhält. Es ist diefs begründet in der Eigenschaft des Eisenoxyds, bei sehr hoher Temperatur Sauerstoff abzugeben und ein Oxydul zu bilden, welches sich nachher schwieriger als das Oxyd zu Eisen reducirt. Es kann aber auch das Magneteisen, wenn beim Rösten zu hoch erhitzt, in dieses schwieriger reducirbare Oxydul übergehen.

W. Davis (5) macht technische Mittheilungen über die Verschmelzung kieselhaltiger *Eisenerze*. Er findet, dafs das aus solchen Erzen resultirende Eisen namentlich dann besonders siliciumreich ist, wenn die Kieselsäure der Erze nicht an die Gangart, sondern an das Eisen selbst gebunden ist.

A. Martens (6) empfiehlt die mikroskopische Untersuchung des *Eisens* für den praktischen Giefsereibetrieb, entweder an frischer Bruchfläche oder an geätzten Schliffen.

P. v. Tunner (7) macht Mittheilungen über den *Hamoirprocefs*. Es besteht derselbe darin, dafs man das aus dem Hoch-

(1) Chem. Centr. 1878, 105. — (2) JB. f. 1877, 1109. — (3) Dingl. pol. J. 229, 458. — (4) Chem. Centr. 1878, 200. — (5) Dingl. pol. J. 227, 586. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 512 (Corresp.). — (7) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1878, 67.

ofen kommende flüssige *Roheisen* mit erhitzter Luft durchbläst und das Product dann dem rotirenden Puddelofen übergiebt.

C. G. Müller (1) kommt auf Grund Seiner *Untersuchungen über den Bessemerprocefs* zu dem Schlufs, dafs die Abscheidung von Kohlenstoff, Silicium und Mangan durch diesen Procefs nicht, wie man allgemein wohl glaube, auf eine directe Verbrennung desselben zurückkomme, sondern auf eine indirecte, die sich zwischen den im Eisen gelöst enthaltenen Verbindungen der Metalloïde und den gleichfalls gelösten Eisenoxyden vollziehe. Der stattfindende Umsetzungsprocefs hänge dann von der herrschenden Temperatur sowohl, wie auch von den relativen Mengenverhältnissen der vorhandenen Oxyde und Metalloïde ab. Aus Seinen Analysen geht hervor, dafs die in der Bessemerretorte herrschende Anfangstemperatur zur Verbrennung des Kohlenstoffs nicht genüge, welcher dagegen, wenn nach den ersten drei Minuten in Folge der Verbrennung des Siliciums die Temperatur gestiegen ist, dann ebenfalls rasch verbrennt, unter Entwickelung der charakteristisch blauen Kohlenoxydflamme, deren Auftreten sogleich die Beendigung der ersten Periode des Processes indicirt. Ist kein Mangan zugegen, so sinkt von hierab die Temperatur. Etwa vorhandenes Mangan scheidet sich aus als Oxyduloxyd und geht nicht in die Schlacke über (2). Die dritte Periode erreicht der Procefs, wenn der Kohlenstoff auf 0,02 Proc. heruntergebrannt ist; es beginnt dann von Neuem wieder die Verbrennung des Siliciums. Die Reaction innerhalb der Retorte wird eine weniger stürmische und die Flamme kleiner. Die in diesem Stadium reichlich gebildete Kieselsäure verbindet sich mit dem gleichzeitig entstehenden Eisenoxydul zur bekannten braunen Schlacke, während dieselbe in der vorhergehenden Periode hauptsächlich aus saurem Mangansilicat bestand. Wird nun in das sehr sauerstoffreiche Metallbad Schmiedeeisen eingetragen, so tritt in Folge der damit verbun-

(1) Ber. 1878, 586. — (2) Eine gleichzeitige Verbrennung des Siliciums findet in dieser Periode nicht statt.

denen Temperaturerniedrigung eine lebhafte Siliciumverbrennung ein. Diese Erscheinungen führen zu der Annahme, dafs das Verbindungsbestreben des *Siliciums* zu dem Sauerstoff des *Eisens* bei der höchsten Temperatur der Bessemerretorte ein geringeres ist als bei niedererer Temperatur.

Konink und Ghilain (1) beschreiben ein Verfahren zur Ermittelung des im *Bessemerstahl* enthaltenen *Siliciums*, welches als Metall sowohl wie auch als Kieselsäure in Form von Schlacke darin auftritt. Hieran schliefsen sich einige Bemerkungen von Résimont über den Einflufs des den Kohlenstoff vertretenden Siliciums auf die Eigenschaft des Stahles. Er erwähnt zum Schlufs interessante, mit den Müller'schen (2) Untersuchungsergebnissen übereinstimmenden Erfahrungen Philippart's bezüglich des Oxydationsverlaufes in Convertern. Man hat danach in einem französischen Stahlwerk gefunden, dafs im Anfang des Bessemerprocesses hauptsächlich das Silicium sich oxydirt, während der Kohlenstoff erst nach Entfernung des Siliciums zu verbrennen beginnt. Das Mangan dagegen brennt während der ganzen Oxydationsdauer nahezu gleichmäfsig. Die in Diagrammen dargestellten Resultate der einzelnen Operationen zeigten je nach den verwandten Roheisensorten erhebliche Verschiedenheiten unter sich, aus denen hervorgeht, dafs die Reihenfolge und Stärke der chemischen Reaction innerhalb des Converters wesentlich durch die herrschende Temperatur bestimmt wird. Es zeigte sich, dafs Silicium und Mangan das Bad in Folge der Schlackenbildung erhitzten, wogegen die durch Kohlenstoffverbrennung erzeugte Wärme verloren geht, da das gebildete Kohlenoxyd entweicht. Philippart glaubt, dafs die von Ihm beobachteten Thatsachen ein Mittel darbieten, um in Convertern mit Silicium ohne Blasen Stahl zu erzeugen. Es ist dasselbe in der That zu Terre noire zur Darstellung gegossener Panzerplatten vorgeschlagen worden.

(1) Revue universelle 1877, 340. — (2) Siehe die vorhergehende Seite.

S. Kern (1) entnahm, um über die Gegenwart von Sauerstoff im *Bessemermetall* ein Urtheil zu gewinnen, der Bessemerretorte unmittelbar vor der Zufügung des Schmiedeeisens etwa 1000 g des flüssigen Metalls, von denen Er die eine Hälfte erkalten, die andere während des Erkaltens aushämmern liefs. Die erstere ergab in Proben 0,185 und 0,171 Proc. Sauerstoff, die letztere bezüglich 0,165 und 0,162 Proc. Sauerstoff. Selbstverständlich hängt die Qualität des Eisens von der Einwirkungsdauer des Gebläses sowohl, wie auch von dem Kohlenstoffgehalt des Metalles ab.

In einer Abhandlung über die Abscheidung des *Phosphors* aus dem *Eisen* bespricht P. v. Tunner (2) die von Siemens und Bell (3) in dieser Richtung angestellten Versuche. Er erwähnt, dafs das von Siemens in einem rotirenden Ofen erzielte Product nach wiederholtem Ausrollen und Zusammenschmieden in der Qualität die des schwedischen Eisens erreicht, obwohl die Erze, aus denen es gewonnen worden, nicht von vorzüglicher Qualität sind. — Bell sucht den Phosphor durch Schmelzen des Eisens in einem Bad von Oxyden zu entfernen. Die in verschiedenen Stadien dieses Processes mit den betreffenden Producten angestellten Analysen haben ergeben, dafs im Anfang desselben erhebliche Quantitäten Phosphor dem Eisen entzogen werden, die jedoch gegen Ende, wenn die Temperatur wieder steigt, zum Theil wieder vom Eisen aufgenommen werden; doch gelang es, einem Eisen von 3,637 Proc. Kohlenstoff und 1,351 Proc. Phosphor 91 Proc. des letzteren zu entziehen, während nur 11 Proc. des Kohlenstoffgehalts sich mit ausschieden. Das erzielte Eisen besafs die Eigenschaft eines bestraffinirten Productes.

Zur Reinigung des *Gufseisens* von *Phosphor* empfiehlt W. Baker (4), dasselbe in geschmolzenem Zustande vor der Decarbonisirung mit Kohlensäuregas zu behandeln.

(1) Chem. News 37, 48. — (2) Chem. Centr. 1878, 24. — (3) Vgl. die JB. f. 1877, 1109 angeführte Abhandlung. — (4) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 168.

J. L. Lowthian Bell (1) hat ein durch Patent geschütztes Verfahren zur Entfernung des *Phosphors* aus dem *Eisen* ausgebildet.

H. Wedding (2) theilt mit, dafs es Ihm und Snelus gelungen sei, die *Entphosphorung* des *Eisens* in der Bessemerbirne durch Kalk auszuführen.

A. v. Kerpely (3) kommt in einer Abhandlung über das Verhalten *phosphorhaltigen Eisens* beim *Puddeln* zu dem Schlufs, dafs, wie diefs auch Bell (siehe oben) schon beobachtet, zur Entfernung des Phosphors beim Frischen eine niedere Temperatur die günstigste ist.

S. Kern (4) zeigt an einem 44 Zoll langen Eisenstück, wie der Gehalt von *Phosphor* und *Schwefel* an verschiedenen Stellen desselben variirt.

Wir verweisen hier auf eine gröfsere Untersuchung J. L. Bell's (5) über die Ausscheidung von *Kohlenstoff, Silicium, Schwefel* und *Phosphor* im Bessemer-Converter. Dieselbe läfst einen Auszug der vielen darin mitgetheilten Einzelnheiten wegen nicht wohl zu.

A. Ledebur (6) erörtert in einer ausführlichen Untersuchung über das Gufseisen die merkwürdige Thatsache der Vermehrung des *Silicium*gehaltes geschmolzenen *Eisens* beim Stehen an der Luft. Er meint, dafs das Silicium in Verbindung mit einem anderen Körper den Wandungen des Schmelzofens vom flüssigen Eisen entzogen würde. Erfolgt nun der Gufs, so soll diese Siliciumverbindung gasförmig entweichen können, während dieselbe beim ruhigen Erkalten der Masse zurückgehalten wird. Dieselbe soll nun nach den betreffenden Versuchen nichts anderes als *Schwefelsilicium* sein. Bezüglich anderweiter Ausführungen der sehr interessanten Abhandlung möge auf das Original selbst verwiesen sein.

(1) Ber. 1878, 524. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1878, 207. — (3) Chem. Centr. 1878, 852. — (4) Chem. News [illegible], 145. — (5) Dingl. pol. J. [illegible], 184; Vgl. JB. f. 1877, 1109. — (6) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1878, [illegible].

P. Jordan (1) hat beobachtet, dafs bei der Herstellung von *Manganeisen* eine reichliche Menge von Mangan im Hochofen sich verflüchtigt und erklärt durch die hierzu erforderliche Verdampfungswärme den bei dieser Fabrikation im Hochofen auftretenden bedeutenden Wärmeverlust.

E. W. L. Biermann (2) bespricht die Darstellung der *Manganlegirungen* und insbesondere die der *Manganbronce*.

A. C. Stöckmann (3) richtet nach einem Ihm patentirten Verfahren zur Fabrikation von *Ferromangan* den Kalkzusatz zur Ofencharge so ein, dafs die Sauerstoffmenge von Magnesiakalk und Thonerde zusammengenommen die der Kieselsäure übertrifft.

W. M. Williams (4) sucht in einer Abhandlung zur Theorie der *Stahlbildung* die Eigenschaften des Stahls, die Er bei verschiedenen Temperaturgraden, Behandlungsweisen u. s. w. zeigt, als das Resultat eines mechanischen Gemenges von chemisch-reinem Eisen mit einer nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzten chemischen Verbindung von Kohlenstoff und Eisen darzustellen.

W. Metcalf (5) veröffentlicht eine Reihe von Erfahrungen über das Härten von *Stahl*.

Ueber die Festigkeit und Dehnbarkeit von *Eisen*- und *Stahl*platten bei verschiedenen Temperaturen sind von Ch. Huston (6) Versuche angestellt worden. Dieselben ergaben für alle von Ihm untersuchten Eisenproben eine Zunahme der absoluten Festigkeit bis 300° und weiteres Steigen derselben bis selbst 500° beim Holzkohleneisen, während beim Siemens- und Tiegelstahl dieselbe gegen 500° hin abnahmen. Die Ductilität der Proben nahm mit steigender Temperatur im Allgemeinen ab und zwar um so mehr, je kohlenstoffreicher die Probe war.

Boussingault (7) behandelt in einer Abhandlung die

(1) Compt. rend. 86, 1874. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1878, 184; Chem. Centr. 1878, 592. — (3) Ber. 1878, 1470. — (4) Dingl. pol. J. 228, 548; Chem. Centr. 1878, 590. — (5) Dingl. pol. J. 229, 92. — (6) Dingl. pol. J. 227, 502. — (7) Compt. rend. 86, 1308.

Geschichte des *Chromstahls* und zeigt zugleich, dafs das Chrom mit reinem Eisen ohne Kohle keinen Stahl zu erzeugen vermag.

P. v. Tunner (1) bespricht in eingehender Weise die Darstellung des *schmiedbaren Gusses*.

J. v. Schütz (2) bringt eine sehr umfassende Abhandlung über den neuerdings immer gröfsere Bedeutung gewinnenden *Hartgufs*.

G. und F. Niedringhaus (3) haben das bisher übliche Verfahren zum Emailliren von *Eisenblechwaaren* dahin abgeändert, dafs Sie das mit Säure gereinigte Metall nur mit Wasser, nicht mit einem Alkali waschen und dann ein stark säurehaltiges Emailgemisch auftragen. Es soll sich dann das Eisen auf Kosten dieser Säure oxydiren und das so gebildete Oxyd durch Verschmelzung mit dem Email eine innigere Verbindung als bisher erzielen lassen; endlich werden die emaillirten noch heifsen Gefäfse durch eine sehr langsame Abkühlung vor dem hier sehr leicht eintretenden Abspringen des Emails geschützt.

C. B. Wood (4) erörtert in einer längeren Abhandlung die verschiedenen Verwendungsweisen der *Schlackenwolle* (5), die insbesondere zur Herstellung von *Schlackensteinen* in grofser Menge Anwendung finden.

Ueber die Eigenschaften einer Reihe von *Eisenlegirungen* sind von G. H. Billings (6) experimentale Untersuchungen angestellt worden, deren Ergebnisse in der unten stehenden Quelle (7) sich finden.

Eine umfassende Arbeit über *Nickelgewinnung* liegt von Badoureau (8) vor. Es gestattet dieselbe keinen kurzen Auszug, doch möge hier noch erwähnt sein, dafs unter anderem auch die Verarbeitung des sehr wichtigen und in grofsen Mengen vorkommenden Neu-Kaledonischen Nickelerzes, des *Garnie-*

(1) Chem. Centr. 1878, 158. — (2) Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1878, 171. — (3) Deutsche Industriezeitung 1878, 256. — (4) Bulletin de la Société d'encouragement 1878, 58. — (5) JB. f. 1876, 1119. — (6) Dingl. pol. J. **229**, 427. — (7) Ber. 1878, 1467. — (8) Monit. scientif. [3] **8**, 184; im Ausz. Berg- u. hüttenm. Zeit. 1878, 185 Note.

rits, ein schwefel- und arsenfreies *Nickelsilicat*, ausführlich besprochen wird.

R. Lake (1) versetzt das pulverisirte Neu-Kaledonische *Nickel*erz mit den üblichen Flufsmitteln und seinem gleichen Gewicht Kohlenstaub, formt die Mischung mit Hülfe von Petroleum in kleine Kugeln und schmilzt sie zum Zweck der Abscheidung des Nickels entweder in Tiegeln oder auch im Hochofen nieder. — Auch H. Parkes (2) hat ein Verfahren zur *Gewinnung des Nickels* aus dem *Garnierit* ausgebildet; ebenso Johnson (3).

Ueber das *Verschmelzen nickelhaltigen Magnetkieses* zu Kragerö macht F. R. Bode (4) Mittheilung.

E. Gard (5) hat eine Reihe von im Handel vorkommenden *Gufsnickel*proben untersucht und in einzelnen 0,53 bis 1,9 Proc. Kohlenstoff und 0,125 bis 0,3 Proc. Silicium, aufser Eisen, Kobalt und Schwefel darin gefunden.

J. Unwin (6) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer für galvanische Vernickelungen geeigneten *Nickelammoniumsulfatlösung*.

Das kohlenstoffhaltige *Nickel* ist nach den Beobachtungen Boussingault's (7) im Gegensatz zum Stahl weich und nicht härtbar; ferner zeigte Stahl, dem 5, 10 und 15 Proc. Nickel zugefügt waren, in seinen physikalischen Eigenschaften sich nicht verbessert, er schien dagegen schneller zu rosten, als gewöhnlicher Stahl.

Ueber die *Aluminiumdarstellung* zu Salindres findet sich ein kurzer Bericht in unten angegebener Quelle (8).

F. Schultze (9) bringt in der unten gegebenen Quelle eine in praktischer Hinsicht werthvolle Arbeit über die Legirungen des *Aluminiums*.

(1) Ber. 1877, 1760. — (2) Ber. 1878, 420. — (3) Ber. 1877, 911. — (4) Dingl. pol. J. 229, 376. — (5) Dingl. pol. J. 227, 109. — (6) Ber. 1878, 525. — (7) Chem. Ind. 1878, 130. — (8) The Engineer 45, 21. — (9) Industriezeitung 1878, 245; auch Industrieblätter 1878, 210.

Lecoq de Boisbaudran (1) untersuchte das Verhalten der Legirung von *Gallium* mit *Aluminium*; es zersetzen dieselben, wenn sie so viel Aluminium enthalten, daſs ihr Schmelzpunkt nahe der Rothglühhitze liegt, schon kaltes Wasser, wobei das Gallium in Form von Kügelchen zurückbleibt. Ueberschmolzenes Gallium löst das Aluminium selbst unter 15° zu einer teigigen, an der Luft sich wenig oxydirenden Masse.

Von W. Köhler (2) liegen Mittheilungen über continuirliche *Zink*gewinnung im Gebläseschachtofen vor.

A. Lencauchez (3) theilt die Ergebnisse Seiner Versuche über die Verdichtung der *Zink*dämpfe im Gebläseofen mit.

Ein sehr umfassender Bericht über die *Zink*industrie in den Vereinigten Staaten ist von J. Beco (4) geliefert worden.

Auch F. A. Thun (5) macht ausführliche Mittheilungen über den Proceſs der *Zink*gewinnung.

Ueber das im Clausthaler Laboratorium befolgte Verfahren zur Bestimmung des *Zinks* in seinen Erzen sind von Hampe (6) Mittheilungen gemacht. Man löst danach etwa ein g der mehlfeinen, bei 100° getrockneten Substanz in Salpetersäure, dampft die Flüssigkeit stark ein, versetzt mit einem Gemisch von 30 ccm Salpetersäure und 200 ccm Wasser, fällt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt ab, wäscht aus, löst den Niederschlag auf dem Filter mit heiſser Salpetersäure, spült das Ungelöste in einen besonderen unterstehenden Kolben, concentrirt dann den Kolbeninhalt durch Einkochen, versetzt mit 300 ccm Salpetersäure, fällt wieder mit Schwefelwasserstoff und vereinigt das Filtrat hiervon mit dem zuerst erhaltenen. Man dampft nun das gesammte Filtrat in einem langhalsigen Kolben bis zur Trockniſs ein, übersättigt mit reinem Ammoniak, filtrirt, wäscht aus und löst den Niederschlag auf dem Filter mit heiſser, mäſsig starker Salpetersäure, fällt nochmals mit überschüssigem Ammoniak, filtrirt durch

(1) Compt. rend. **86**, 1240. — (2) Dingl. pol. J. **227**, 384. — (3) Dingl. pol. J. **228**, 267. — (4) Dingl. pol. J. **229**, 466. — (5) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1877, 369 und 1878, 302. — (6) Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen **25**, 258 bis 267.

das nämliche Filter und wiederholt diefs so oft, bis alles Zinkoxyd in das gemeinschaftliche Filtrat übergegangen ist. Nachdem dasselbe mit Essigsäure versetzt und mit Wasser auf 2 l verdünnt worden, fällt man mit Schwefelwasserstoff, läfst 12 bis 24 Stunden absitzen, filtrirt und wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, dem etwas Ammoniumacetat zugesetzt worden, aus. Das getrocknete Schwefelzink wird dann mit der Filterasche im Wasserstoffstrom geglüht und gewogen.

Ueber die chemische Wirkung von Wasser- und Salzlösungen auf Zink hat C. Snyders (1) eine Reihe von Versuchen angestellt, die zu folgenden Resultaten führten. Es werden concentrirte Salzlösungen auch ohne Sauerstoffzutritt vom Zink unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von Zinkoxyd, welches zum Theil sich abscheidet, zum Theil in Lösung geht, zersetzt. Die gröfste Löslichkeit zeigt das Zink in Ammoniaksalzen; sie steigt im Allgemeinen mit Concentration und Temperatur der Salzlösung. Der Zutritt von Kohlensäure und freiem Sauerstoff wird begünstigt, der von Kohlensäure verzögert sich und zwar unter Bildung von basischem Zinkcarbonat. Im Allgemeinen sind es die Chloride und das Kaliumsulfat, welche besonders leicht durch Zink zersetzt werden; weniger energisch wirken die Hydrate der Alkalien und des Baryums, sowie auch das Magnesiumsulfat. Alkalicarbonate und Natriumphosphate lösen nur bei Zutritt von Sauerstoff etwas Zink auf. Harte Brunnenwasser dagegen lösen kein Zink, selbst auch bei gröfserem Gehalt an Chloriden und Sulfaten.

Nach H. M. Wilson (2) soll man zur Entziehung des *Kupfers* aus *Kiesen* mittelst Chlormangan und Schwefelcalcium die gerösteten Erze mit der noch sauren Manganlauge extrahiren und die erhaltene Chlorkupferlösung auf eine genügende Menge der Schwefelcalcium enthaltenden Auslaugerückstände von Rohsoda einwirken lassen. Das abgeschiedene Schwefelkupfer wird von der nebenstehenden Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen, auf

(1) Ber. 1878, 936. — (2) Chem. News 37, 65; Chem. Ind. 1878, 94.

Platten ausgebreitet, bis zur Bildung von Kupfersulfat geröstet, dieses dann gelöst und zur Krystallisation gebracht. Ist, wie beim Weldon-Proceſs (1), die erhaltene Manganlauge zu dem Zweck nicht zu verwenden, so mengt man die gerösteten gemahlenen Erze mit Kochsalz, röstet nochmals, zieht das gebildete Chlorkupfer mit Wasser aus und behandelt dieſs weiter, wie oben angegeben, mit Schwefelcalciumlösung.

S. Keith (2) bewirkt die *Fällung von Kupfer aus seinen Lösungen* mit Hülfe von Eisen in der Weise, daſs Er das Eisen in eine nicht ganz gesättigte Lösung von Kupfervitriol eintaucht. Es befindet sich dieselbe in einer über 300 mm im Durchmesser und 800 mm in der Höhe messenden Thonzelle, die ihrerseits wieder in ein mit Kupferlösung gefülltes groſses Oelfaſs eingestellt ist. In dieser Kupferlösung befindet sich eine Kupferplatte, die auſserhalb der Flüssigkeit durch einen Draht mit der Eisenplatte in Verbindung steht. Nach 36 Stunden schon ist alles Kupfer in Form eines sammetartigen Ueberzuges auf der Kupferplatte selbst niedergeschlagen und zwar mit Vermeidung des sonst beim unmittelbaren Eintauchen des Eisens in die Kupferlösung entstehenden pulverförmigen, durch basische Eisensalze verunreinigten Niederschlages.

A. Lismann (3) hat beobachtet, daſs man einen vollkommen blasenfreien *Kupferguſs* erhält, wenn man nach dem Ueberpolen dem Kupfer vor dem Zähemachen geringe Quantitäten in Kupferblech eingeschlagenen amorphen Phosphor (auf 1400 kg Kupfer 1,5 kg Phosphor) zusetzt. Lismann hält dieſs Verfahren auch für Herstellung von *Phosphorbronzen* (4) für sehr geeignet.

Bräuning (5) berichtet über die Scheidung von silberhaltigem *Kupfer* und die Fabrikation von *Kupfervitriol* zu Oker am Harz.

(1) JB. f. 1871, 1009. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1878, 70. — (3) Dingl. pol. J. **227**, 278. — (4) JB. f. 1876, 1077. — (5) Dingl. pol. J. **226**, 48.

R. Böttger (1) überzieht *Kupferplatten* innerhalb weniger Minuten mit einer silberglänzenden, stahlharten, dünnen Schicht *Eisens* dadurch, daſs er dieselben als negative Elektroden einer gleichgestalteten, als positive Elektrode dienenden Eisenplatte gegenüber in einem geeigneten Bade wirken läſst. Das Bad selbst besteht aus 100 Thl. Eisenoxydulammoniaksulfat, 50 Thl. Salmiak und 500 Thl. destillirten Wassers mit einigen Tropfen Schwefelsäure. Die geeignete Arbeitstemperatur beträgt 60 bis 80°. Zur Stromerzeugung genügen 2 bis 3 Bunsen'sche Elemente.

Für Herstellung von *Phosphorkupfer* (2) zu metallurgischen Zwecken wird in der unten gegebenen Quelle (3) empfohlen, Kupfervitriollösung bis zu gänzlicher Umwandlung in amorphes Phosphorkupfer mit Phosphor zu kochen, das erhaltene Phosphorkupfer nach dem Auswaschen und Trocknen bei der Rothglühhitze zu schmelzen, wodurch unter einem Gewichtsverlust von 10 Proc. ein grauweiſser metallischer Regulus resultirt, der mit dem Hammer gepulvert werden kann. Bei noch höherer Schmelztemperatur entweicht mehr Phosphor und man erhält dann eine nach dem Abkühlen weiſse, stahlharte Masse.

J. Percy (4) bespricht, veranlaſst durch das Barff'sche Verfahren (5) zum Schutz des *Eisens* durch eine in glühender Wasserdampfatmosphäre gebildete Oxyduloxydschicht, das ältere in Ruſsland gebräuchliche ähnliche Verfahren und die gleichfalls hierauf zurückkommenden, in Japan befolgten Methoden zum Schutz des *Kupfers* durch Erzeugung einer Kupferoxydulschicht auf seiner Oberfläche; auch das Verhalten des mit einem niedern Oxyd überzogenen metallischen Bleies wird als erläuterndes Beispiel herangezogen.

Die Ergebnisse der im Auftrage der englischen Admiralität angestellten Untersuchungen über den Einfluſs der Temperatur auf die Festigkeit von *Kupferlegirungen* sind in der unten gegebenen Quelle (6) mitgetheilt.

(1) Chem. Centr. 1878, 687. — (2) JB. f 1875, 1037. — (3) The Metallurgical Review 2, 456. — (4) Monit. scientif. [3] 8, 361. — (5) JB. f. 1877, 1115. — (6) Deutsche Industriezeitung 1878, 482.

Nach der unten gegebenen Quelle (1) ist folgendes Verfahren zur *Darstellung von reinem Zinn* anzuwenden. Das namentlich im peruanischen Zinn enthaltene Wolfram, Arsen, Blei und Antimon entzieht man demselben durch Lösung des granulirten Metalls in Salzsäure, Decantiren dieser Lösung von den oft werthvollen ungelösten Substanzen und Abscheiden des Bleies mit Schwefelsäure. Aus der nun klaren Lösung wird das Zinn durch destillirtes Zink ausgefällt, welches schliefslich noch mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und dann zu Barren eingeschmolzen wird.

S. Keith (2) *gewinnt von Weifsblechabfällen das Zinn* in der Weise, dafs Er dieselben als positive Elektroden innerhalb einer alkalischen Flüssigkeit in den Kreis eines dynamoëlektrischen Stromes einschaltet und beschreibt die hierzu verwandten Apparate.

C. Schnabel (3) hat ein Verfahren zur Gutmachung der *silberhaltigen Oxyde* aus der Entsilberung des *Werkbleies* durch *Zink* ausgebildet. Man scheidet darnach den Zinkstaub d. h. die Bleizinksilberlegirung durch Behandlung mit Wasserdampf in silberhaltiges Blei und silberhaltige Bleizinkoxyde. Letztere trennt man zunächst durch Sieben von noch unzersetztem Zinkstaub. Man entzieht nun den Oxyden durch Behandlung in einem bleiernen Gefäfs mit einem Gemisch von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak das gesammte Zinkkupferoxyd und unterwirft sie nach dem Auswaschen der Treibarbeit. Aus der ammoniakalischen Kupferzinkoxydlösung wird das Ammoniak, nachdem das Kupfer durch eingestellte Zinkplatten ausgefällt worden, durch Destillation wieder gewonnen und der Rückstand durch Glühen auf Zinkoxyd verarbeitet.

Roswag und Geary (4) verfahren zur *Reinigung und Entsilberung des Werkbleies* wie folgt. Sie unterwerfen das in einem Kessel eingeschmolzene Werkblei der Einwirkung eines

(1) The Metallurgical Review [illegible], 516. — (2) Deutsche Industriezeitung 1877, 455. — (3) Dingl. pol. J. [illegible], 186. — (4) Chem. Centr. 1878, 367.

durch das Metall geleiteten Dampfstromes von 3 bis 4 Atmosphären Spannung, wodurch die vorhandenen Verunreinigungen als oxydischer Schaum an der Oberfläche sich sammeln. Das gereinigte Blei wird dann wie gewöhnlich mit Zink entsilbert und das Blei nach der Entsilberung nochmals zur Abscheidung des vorhandenen Zinks mit Dampf behandelt. Der hier resultirende silberhaltige Zinkstaub wird bis zur Lösung des Zinks mit Salzsäure behandelt, ausgewaschen, eingeschmolzen und das Blei durch Einleiten von Luft zu Glätte oxydirt. Man löst dann die silber- und goldhaltige Glätte in Holzessigsäure auf, wobei das Silber zuweilen noch mit etwas Blei zurückbleibt.

A. Drouin sowie José de Bayeres de Torres (1) behandeln zur Gewinnung von *Kupfer* und *Silber* die mit Braunstein gerösteten Erze mit einem Gemisch von einer Mineralsäure und einer Kochsalzlösung, wobei in der Kälte schon alles Silber in Chlorsilber umgewandelt werden und in Lösung gehen soll; durch Braunsteinzusatz ist dieser Procefs zu beschleunigen. Aus der erhaltenen Lösung wird das Silber durch Einführung von metallischem Kupfer und dieses dann durch Eisen ausgefällt.

Zur *Behandlung silberhaltiger Erze* unterwirft Maxwell Lyte (2) dieselben im pulverisirten Zustand der Behandlung mit Salzsäure, wobei Zink und Eisen sich lösen. Nachdem aus der heifs abgegossenen Lösung der Theil des Chlorbleies und Chlorsilbers, welcher ebenfalls in Lösung übergegangen ist, sich abgeschieden hat, giefst man die Salzsäure von Neuem über das Erzgemisch, erwärmt nochmals und entzieht ihm abermals Chlorblei und Chorsilber, die man durch Abgiefsen und Erkaltenlassen der Lösung wieder abscheidet, so dafs dieselbe Menge Salzsäure beliebig oft bis zur Erschöpfung des Erzgemisches verwandt werden kann. Aus dem von den verschiedenen Operationen herrührenden Krystallgemisch von Chlorsilber und Chlorblei werden beide durch eingeführtes Zink metallisch abgeschieden und dieselben nach dem gewöhnlichen Verfahren geschieden.

(1) Ber. 1878, 1889. — (2) Ber. 1878, 1889.

Die Chlorzinklösung wird mit Kalk gefällt, das Oxyd auf Zink verhüttet. (Nach einem zweiten Verfahren werden die gepulverten Erze zur Entfernung von Schwefel und Arsen geröstet, mit Schwefelsäure versetzt und erhitzt; die Masse wird sodann mit Salzsäure behandelt.)

A. Knowlton Eaton (1) will *Silber* und *Blei* im geschmolzenen Zustande, nachdem ihnen zuvor noch 1 bis 2 Proc. Zink zugesetzt worden, durch Centrifugiren innerhalb des Schmelzkessels mechanisch scheiden.

Zur Darstellung von technisch reiner *Wolframsäure* und *Wolframmetall* empfiehlt F. Filsinger (2) statt des schwer aufzuschliefsenden Wolframerzes das nun leicht käufliche wolframs. Natron zu verwenden, welches durchschnittlich 36 bis 37 Proc. Wolframsäure enthält. Zu seiner Verarbeitung bringt man das fein gemahlene Salz mit 2. Gewichtstheilen roher Salzsäure von 1,18 bis 1,19 spec. Gewicht durch Einleiten von gespanntem Dampf zum Kochen, fügt dann noch 4 bis 5 Proc. des Natronsalzes an Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht hinzu, wodurch, wenn noch einige Zeit fortgekocht worden ist, die abgeschiedene Wolframsäure dunkelgelb wird. Die durch Decantiren und schliefslich auf Kästen ausgewaschene Säure wird zu ihrer Reduction nach dem Trocknen mit 10 Proc. fein geriebener Holzkohle und 2 bis 3 Proc. Harzpulver innig gemengt und in einem gut verschlossenen Tiegel während mehrerer Stunden der Weifsglühhitze ausgesetzt. Man erhält schliefslich durch Pulvern des glänzend grauen Tiegelinhalts und Abschlämmen der Kohle ein Product, welches 80 bis 90 Proc. metallisches Wolfram enthält.

Ausführliche Mittheilungen über die Metallurgie des *Quecksilbers* mit besonderer Berücksichtigung der Production verschiedener Länder an diesem Metall bringt Cortazar (3) und zwar gestützt auf die bei der Philadelphia-Ausstellung gesammelten Daten.

(1) Ber. 1878, 1470. — (2) Chem. Ind. 1878, 229. — (3) The Metallurgical Review **2**, 77; Dingl. pol. J. **229**, 168.

S. Kern (1) untersuchte einige durch Schmelzung von rohem, direct aus den Minen gewonnenem *Gold* hergestellte *Legirungen* und fand bestätigt, dafs geringe Mengen von Blei, Antimon oder Wismuth schon genügen, eine solche Goldlegirung brüchig zu machen. Auch Arsenik bewirkt diefs, wenn es in Quantitäten von 0,05 bis 0,08 Proc. vorhanden ist.

A. Gaiffe (2) beobachtete, dafs bei der Herstellung von feinem Draht aus *Platina* schon kleine auf dessen Oberfläche haftende Staubpartikel genügen können, den Bruch des Drahtes beim Durchgang durch das Zieheisen zu veranlassen. Wird aller Staub beim Ausziehen fern gehalten, so gelingt es leicht, Platindrähte von $^1/_{47}$ mm Durchmesser herzustellen.

Ein neuer Procefs für elektrische Ablagerung der *Metalle*, der sich zur Herstellung von mit Metall überzogenen *Glasspiegeln* eignet, wird von A. W. Wright (3) beschrieben. Es hat Derselbe beobachtet, dafs ein in der Sprengel'schen Leere zwischen die Elektroden einer Inductionsspirale eingeschobener Planspiegel aus Glas sich mit einer sehr dünnen, aber das Licht sehr vollkommen reflektirenden Metallschicht überzieht, wenn man die positive Elektrode aus einem geeigneten Metall, am besten Platina, herstellt und den Glasspiegel im Abstand von etwa 3 mm zwischen diese und die negative Elektrode einschiebt. Es genügt zu dieser mechanischen Ueberführung des Metalles von der Elektrode zur Glasfläche eine Säule von fünf Grove'schen Elementen und eine Inductionsspirale, deren Funkenlänge 5 cm beträgt.

A. Gaiffe (4) hat beobachtet, dafs ein galvanischer Kobaltüberzug als schützende Decke für Clichés dem Eisen und Nickel bei Weitem vorzuziehen ist, da er sich nicht so leicht oxydirt und überdiefs von dem unterliegenden Kupfer mit Hülfe verdünnter Säuren leicht entfernt werden kann. Als zweckmäfsiges Abscheidungsbad empfiehlt Er eine neutrale Lösung von Kobalt-

(1) Chem. News 37, 28. — (2) Compt. rend. 1877, 85, 625. — (3) Monit. scientif. [3] 8, 1061, 1065; American Journal of Science 1877. — (4) Compt. rend. 87, 100.

ammoniumsulfat. Als positive Elektrode verwendet man am besten eine Kobaltplatte. Eine vierstündige Wirkung des Stromes genügt bereits, um eine 0,025 mm dicke Kobaltschicht auf dem mit der negativen Elektode verbundenen Gegenstand abzulagern.

E. Becquerel (1) beansprucht die Priorität für Ausführung und Beschreibung dieses Verfahrens.

Metalloïde, Säuren, Oxyde, Salze.

F. Hornbostel (2) will nach einem Ihm patentirten Verfahren den Sauerstoffgehalt der *Verbrennungsluft* dadurch erhöhen, dafs Er dieselbe durch ein Gemisch von Braunstein und Schwefelsäure strömen läfst, wobei, wenn der Luftstrom ein sehr lebhafter ist, in der Kälte schon Sauerstoff sich entwickeln soll.

Eine ausführliche Besprechung der Construction und Wirkungsweise der R. Pictet'schen *Eismaschine*, die insbesondere in der Brauereitechnik schon grofse Erfolge erzielt hat, findet sich in der unten gegebenen Quelle (3). Die Kälte wird bei dieser Maschine erzeugt durch Verdunstung von wasserfreiem, durch Druck verflüssigtem Schwefeldioxyd, die Uebertragung der Kälte bewirkt eine Chlormagnesiumlösung.

H. Schiff (4) hat florentinisches *Brunnenwasser*, welches reich an Gyps und organischen Substanzen ist, durch Zusatz von 0,3 Proc. Salicylsäure 3 Jahre lang gegen Schwefelwasserstoffentwickelung vollständig geschützt und conservirt.

R. Wilson (5) erörtert in längerer Abhandlung die in Dampfkesseln sich bildenden Wasserströmungen.

(1) Compt. rend. 87, 130. — (2) Chem. Ind. 1878, 68. — (3) Deutsche Industriezeitung 1878, 319. — (4) Ber. 1878, 1528. — (5) Chem. Ind. 1878, 61.

Zwei Abhandlungen über die Ursachen der an Dampfkesseln beobachteten *Corrosion* finden sich in den unten angegebenen Quellen (1).

J. Fischer (2) bringt in der unten gegebenen Quelle eine Zusammenstellung der in jüngster Zeit bekannt gewordenen *Kesselstein*verhütungsmittel.

Auch Dehn (3) bespricht das gleiche Thema.

Horse (4) glaubt *Kesselsteinbildung dadurch verhüten zu können,* dafs Er durch den Kessel als Elektrode, das Wasser und eine in dasselbe einlauchende Scheibe als zweite Elektrode den Strom von zwei Leclanché'schen Elementen leitet. Es soll sich hierbei nur Schlamm, aber kein Stein bilden.

Nach Siermann (5) hat das De Haen'sche (6) *Wasserreinigungsverfahren* in einer Reihe von Kesseln, die mit solchem Wasser gespeist worden sind, an der Stirnwand sowohl, wie an den Nietköpfen gefährliche Corrosionen herbeigeführt.

Bezüglich der Einwirkung fetter Substanzen des *Speisewassers* auf die Innenfläche der Kesselwandung kommt G. Pereyra (7) zu dem Resultat, dafs sehr fettreiche Ausscheidungen des Kesselwassers, wenn sie adhäriren, die Kesselfläche zerstören und aufserdem ein Durchbrennen veranlassen, dafs dagegen fettärmere, bei niederem Dampfdruck abgeschiedene Massen keine im Vergleich zu gewöhnlichen Absätzen ausgesprochene schädliche Wirkungen haben; ist die Abscheidung bei hohem Druck erfolgt, so kann immerhin eine Ueberhitzung der Kesselwandung durch sie veranlafst werden.

A. Müller sowie F. Fischer (8) besprechen die Unschädlichmachung städtischer *Abflufswässer.*

(1) Scientific American **39**, 356; Chem. News **38**, 139; Chem. Ind. 1878, 376. — (2) Dingl. pol. J. **231**, 58. — (3) Deutsche Industriezeitung 1878, 327. — (4) Wochenschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1878, 180. — (5) Wochenschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1878, 166. — (6) JB. f. 1876, 1009. — (7) Ann. industr. 1878, 619. — (8) Deutsche Industriezeitung 1878, 217; Dingl. pol. J. **229**, 271.

Zur Ermittelung des im fließsenden Wasser suspendirt enthaltenen *Schlammes* ist von Bouquet de la Grye (1) ein besonderes Instrument, das *Pelometer* (Schlammmesser), construirt worden.

Die Compagnie Th. Pilter (2) erzeugt *künstliche Knochenkohle* unter Anwendung von Gelatine, die man durch Einwirkung von Aetznatron auf Lederabfälle und ähnliche Stoffe unter höherm Druck gewonnen und durch die Centrifuge von dem Rückstande geschieden hat. Diese Gelatine wird dann mit mineralischen Bestandtheilen, wie sie in den Knochen sich finden, d. h. mit dreibasisch-phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurem Magnesium, denen man übrigens noch zweibasisch-phosphorsauren Kalk zumischt, gemengt, das Gemisch stark geprefst, getrocknet und calcinirt. Das erhaltene Product soll die gewöhnliche Knochenkohle an Wirksamkeit sogar noch übertreffen.

H. W. Vogel (3) zeigt, dafs die schädlichen Wirkungen, welche man bei der *Luftheizung* beobachtet hat, nicht auf das Vorhandensein von Kohlenoxyd zurückzuführen sind, da mittelst der Blutspectralreaction (4) letzteres in der betreffenden Luft nicht nachgewiesen werden konnte.

Eine kritische Besprechung der Bedeutung des *Phosphors* für das Eisenhüttenwesen bringt H. Wedding (5) in der unten gegebenen Quelle.

Th. Gerlach (6) bewirkt die Abscheidung des *Schwefels* aus schwefelhaltigen *mineralischen Massen* durch Destillation derselben in einem Strome überhitzten Wasserdampfes, wobei der Schwefel leicht in Dampfform übergeführt in einer mit Wasser gefüllten Vorlage verdichtet wird. Auch aus sehr unreinem, theerhaltigem Rohschwefel, wie er bei der Verarbeitung der

(1) Dingl. pol. J. **227**, 245. — (2) Ber. 1878, 854; Chem. Ind. 1878, 162. — (3) Ber. 1878, 285. — (4) JB. f. 1877, 1048 — (5) Sitzungsber. des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleifses 1877, 144. — (6) Chem. Ind. 1878, 401; Dingl. pol. J. **229**, 61.

Gasreinigungsmasse resultirt, läfst sich auf Grund dieses Verfahrens ein reiner hellgelber Schwefel erzielen.

In einer Abhandlung über die Gewinnung von *Schwefel* und *Schwefelkohlenstoff* in Swoszowice giebt Cl. Winkler (1) einige technische und historische Daten über diese sehr interessante und von Ihm in's Leben gerufene Industrie. Denselben Gegenstand behandelt auch A. Nawratil (2).

Nach einem in der unten gegebenen Quelle (3) enthaltenen Bericht über die *Verarbeitung schwefelreicher Pyrite* bewirkt man deren Oxydation und die Abscheidung des *Schwefels* durch Einblasen erhitzter Luft in die geschmolzenen Schwefelmetalle, wogegen, wenn der Schwefel so viel wie möglich als solcher ausgetrieben werden soll, ein Gemisch von Wasserdampf und Luft einzublasen ist, wobei die Luft auf das minimale, für Erzeugung der Reactionswärme erforderliche Mafs zu beschränken ist.

E. Solvay (4) empfiehlt zur Fabrikation von *Chlor*, ein Gemenge von Chlorcalcium, Chlormagnesium, Kieselsäure und Thonerde (d. h. Thon) bei hoher Temperatur der Einwirkung eines trocknen Luftstromes auszusetzen. Das entstehende Gasgemisch von Stickstoff, überschüssigem atmosphärischem Sauerstoff und Chlor ist dann unmittelbar für weitere technische Zwecke verwendbar.

Aus demselben Gemisch gewinnt Solvay (5) nach einem zweiten Ihm patentirten Verfahren *Chlorwasserstoffsäure* und zwar durch Ueberleitung von Wasserdampf mit den zur Erwärmung der Masse dienenden Verbrennungsproducten eines Ofens. — Zur Verwerthung der hier als Nebenproducte fallenden *Silicate* und *Aluminate* von *Kalk* und *Magnesia* sollen dieselben in angefeuchtetem Zustand mit Chlor behandelt werden; sie gehen dadurch in Hypochloride über und Kieselsäure sowie

(1) Chem. Ind. 1878, 195; auch Dingl. pol. J. 228, 366. — (2) Dingl. pol. J. 227, 289. — (3) Chem. Ind. 1878, 397; Mining Journal 1878, 1176. — (4) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 49. — (5) Chem. Ind. 1878, 49.

Thonerde werden frei; erstere sind dann durch Auslaugen mit Wasser von letzteren zu scheiden. Unterwirft man das ursprüngliche Gemisch von Silicat und Aluminat der Einwirkung gasförmiger Salzsäure und trocknet das Reactionsproduct, so kann man aus ihm mittelst überströmender heifser Luft wieder *Chlor* entwickeln. Auch zum Ammoniakverfahren für die Sodaerzeugung wird das zuvor genannte Silicat und Aluminatgemisch in Vorschlag gebracht.

Den beim Deacon-Procefs (1) stattfindenden Reactionsverlauf glaubt C. Hensgen (2) auf Grund Seiner Versuche über die Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf trockenes Kupfersulfat in der Bildung eines intermediär aus Kupferchlorid und Schwefelsäure gebildeten Körpers zurückführen zu müssen, welcher, wenn beide Substanzen in äquivalenten Mengen vorhanden, bei Gegenwart atmosphärischen Sauerstoffs und höherer Temperatur zu Kupfersulfat, Wasser und *Chlor* zerfällt, wogegen wenn Schwefelsäure im Ueberschufs vorhanden, in Uebereinstimmung mit der Erfahrung der Fabriken diese Zersetzung nicht eintritt. — Er beobachtete aufserdem auch noch, dafs Kupferchlorid allein in einem Strom von Chlorwasserstoff und Sauerstoff schon bei den relativ niederen Temperaturen (100 und 200°) erhebliche Mengen Chlor entwickelt, eine Erscheinung, die Hensgen auf die vorübergehende Bildung von Oxychloriden glaubt zurückführen zu können.

A. Frank (3) hat einen für ununterbrochenen Betrieb von *Brom* geeigneten Apparat construirt. Es bewegt sich bei demselben die bromhaltige Lauge und der zu ihrer Zersetzung dienende Chlorstrom in etagenartig übereinander geordneten Gefäfsen in der Weise einander entgegen, dafs von dem nach aufwärts gegen die frischen Laugen hinströmenden Chlor sich nichts der Einwirkung der Bromlauge zu entziehen vermag, so dafs nur Brom- und Wasserdämpfe nach den Condensationsgefäfsen

(1) JB. f. 1871, 1009. — (2) Dingl. pol. J. 227, 369. — (3) Chem. Ind. 1878, 329.

hinziehen. Das am tiefsten stehende Bromentbindungsgefäfs entleert sich, wenn es annähernd erschöpft ist, in ein besonderes, lediglich von Wasserdampf durchströmtes Kochgefäfs, worin ihm das Chlor und geringe Mengen von Brom entzogen und den höher stehenden Zersetzungsgefäfsen zugeführt werden.

Zur Erkennung und Beurtheilung der in verschiedenen Handelsproducten enthaltenen *Mineralsäuren* benutzen P. Spence und A. Esilman (1) die Thatsache der Entfärbung der gelben essigsauren Eisenoxydlösung durch Mineralsäuren. Man zerreibt zur Ausführung des Verfahrens 200 g der zu untersuchenden Substanz (etwa Alaun oder Glaubersalz) und 8 Proc. Essigsäure und fügt nun so viel einer Lösung von 100 Theilen Eisenalaun und 8 Theilen krystallisirtem Natriumacetat in 100 Theilen 8 procentiger Essigsäure hinzu, bis die Mischung eine entschieden gelbe Färbung zeigt. Die nun neutralisirte Flüssigkeit wird sodann mit essigsaurem Wasser auf 100 Mafs Einheit verdünnt und ein Theil filtrirt. In einem zweiten Gefäfs verdünnt man nun die gleiche Menge der hier gebrauchten essigsauren Alaunlösung mit essigsaurem Wasser auf 80 Mafs Einheit und titrirt mit Schwefelsäure, bis die Farbe der Flüssigkeit gleich der der Untersuchungsprobe ist. Es entspricht dann die verbrauchte Schwefelsäure genau der in dem untersuchten Salz enthaltenen freien Mineralsäure.

Zur Darstellung von *schwefliger Säure* aus *schwefelsaurem Zink* und *Zinkblende* mischt E. A. Tarnell (2) beide zusammen in dem Verhältnifs, dafs das Zink der Blende etwa $^1/_3$ von dem des gelösten Vitriols bildet; die Mischung wird getrocknet und in geschlossenem Ofen geglüht, wobei sämmtlicher Schwefel in Form von schwefliger Säure und Zinkoxyd zurückbleibt.

Zur Bestimmung des Gehaltes concentrirter Schwefelsäuren an Monohydrat (SO_4H_2) ermittelt G. Lunge (3) den Siedepunkt

(1) Chem. News 37, 211; Chem. Ind. 1878, 242. — (2) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 196. — (3) Ber. 1878, 370.

dieser Säuren und schliefst von diesem, gestützt auf eine von Ihm aufgestellte Tabelle, auf den Concentrationsgehalt der untersuchten Säuren.

Affleck (1) giebt als Präsident der Chemical Society zu Newcastle-Upon-Tyne einen sehr lesenswerthen längern Bericht über den gegenwärtigen Stand der *Schwefelsäuretechnik.*

Nach Burnard, Lack und Alger (2) hat sich die Einführung einer *Salpeterlösung* in die *Schwefelsäurekammer* mit Hülfe eines Dampfstromes vollkommen bewährt.

G. E. Davis (3) fand durch Untersuchung der *Schwefelsäure,* nachdem sie den absorbirenden und denitrirenden Thurm passirt hat, dafs die in ihr enthaltene *arsenige Säure* in ersterem oxydirt, in letzterem reducirt wird.

G. Lunge (4) führt in einer Abhandlung über die Controle der Verluste an *schwefliger Säure* im *Bleikammerprocefs* des Näheren aus, wie die von Mactear (5) vorgeschlagene Untersuchungsweise strengen Anforderungen nicht genügt. Er empfiehlt an deren Stelle die in Deutschland übliche Bestimmung der schwefligen Säure in den Eintrittsgasen neben der des Sauerstoffs in den Austrittsgasen.

Die Ursache des *Salpetersäure*verlustes beim *Bleikammerprocefs* glaubt G. E. Davis (6) in einer Reduction der Salpetersäure zu Stickoxydul und selbst zu Stickstoff suchen zu müssen. Dieselbe soll sich zum kleinern Theil im Gloverthurm, zum gröfsern Theil im Gay-Lussac-Thurm, und zwar dort durch die in der Absorptionsschwefelsäure enthaltene arsenige Säure vollziehen.

G. Lunge (7) giebt eine Formel zur Berechnung der verbrannten Schwefelmenge aus dem Sauerstoffgehalt der Austrittsgase der Bleikammern.

(1) Chem. Ind. 1878, 221; Chem. News **38**, 167, 192, 207. — (2) Chem. News **37**, 208. — (3) Chem. News **37**, 125. — (4) Dingl. pol. J. **228**, 167. — (5) JB. f. 1877, 1084. — (6) Chem. News **37**, 155. — (7) Dingl. pol. J. **228**, 634.

G. Lunge (1) zeigte durch eine Reihe von Untersuchungen, daſs die *Nitrosendämpfe* der Schwefelsäurefabriken in allen den Fällen, wo der Betrieb normal geführt worden ist, als höchste Oxydationsstufe nur salpetrige Säure enthalten, wogegen, wenn in der letzten Kammer besonders bei zu viel Feuchtigkeit keine Schwefelsäure gebildet wird, Untersalpetersäure und selbst auch Salpetersäure in beträchtlichen Mengen in diesen Dämpfen enthalten sein können.

Nach A. W. Wolters (2) läſst sich aus einem Gemisch von wasserfreiem *saurem schwefelsaurem Natrium* und wasserfreiem schwefelsaurem Magnesium bei einer noch erheblich unter der Rothgluth liegenden Temperatur *Schwefelsäureanhydrid* gewinnen. Das hierbei zurückbleibende Magnesiumnatriumsulfatgemisch ist auf wässerigem Wege nach bekanntem Verfahren zu scheiden und für die getrennten Sulfate von Neuem wieder dem Fabrikationskreis zuzuführen.

E. Hjelt (3) kam durch Seine Untersuchungen betreffend den Uebergang des in den Pyriten vorkommenden *Arsens* in die *Schwefelsäure* und in die aus letzterer in der Sodafabrikation dargestellten Producte zu dem Resultat, daſs das Arsen der Pyrite zum Theil als Arsensäure in der Schwefelsäure vorkommt. Es sind die nitrosen Gase der Absorptionssäure im Gay-Lussac-Thurm, welche die ursprünglich vorhandene arsenige Säure oxydiren, wobei sie selbst zum Theil zu Stickoxydul sich reduciren und damit dem Proceſs verloren gehen. Das aus solcher arsenhaltiger Säure bereitete Sulfat ist dagegen vollkommen von Arsen frei und selbstverständlich auch die Soda. Es geht das Arsen in die Salzsäure über, doch ist wieder der mit solcher Salzsäure hergestellte Chlorkalk vollkommen frei von Arsen.

R. von Wagner (4) bespricht die bisher zur Ueberführung des *Chromoxyds* in *Chromsäure* auf nassem Wege befolgten Metho-

(1) Ber. 1878, 1229. — (2) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 329; Dingl. pol. J. 230, 451. — (3) Dingl. pol. J. 228, 174. — (4) Dingl. pol. J. 227, 368.

den und hebt unter anderem hervor, dafs durch Erhitzen der Chromrückstände mit Natronlauge und Ferridcyankalium das Chromoxyd leicht und vollständig in Chromat überzuführen sei. Das hierbei gebildete Ferrocyankalium soll dann für Zeugdrucker und Farbenfabrikanten noch verwendbar sein.

V. Dechend (1) beschreibt ein Verfahren *Gypsabgüsse* abwaschbar zu machen.

A. Hauch (2) beschreibt in der unten gegebenen Quelle die *Verröstung der Kiesschliche in Haufen.*

Zur Gewinnung des *Cyans* aus dem *Schwefelcyancalcium* des *Gaskalks* empfiehlt Th. Douglas (3), denselben mit einer 5 procentigen wässerigen Sodalösung auszuziehen, den Auszug zur Trocknifs zu verdampfen und, mit Eisenfeile gemengt, in einem bedeckten Thontiegel auf kurze Zeit zu glühen. Die Masse liefert dann nach dem Erkalten einen wässerigen Auszug, der mit Salzsäure einen reichlichen Niederschlag von *Berlinerblau* abscheidet.

J. Tscherniak und H. Günzburg (4) erzeugen fabrikmäfsig und auf synthetischem Wege *Rhodan-* und *Ferrocyanverbindungen* in der Weise, dafs sie zunächst in einem dicht schliefsenden schmiedeeisernen Gefäfs Schwefelkohlenstoff auf 25 procentige Ammoniaklösung und zwar während 3 bis 4 Stunden bei 110° einwirken lassen, wobei unter Bildung von Schwefelwasserstoff Rhodanammonium entsteht. Der nicht gebundene Schwefelkohlenstoff wird abgeschieden, die Rhodanammoniumlösung bis zum Siedepunkt 120° eingedampft, hierauf mit Kalk versetzt und das freigewordene Ammoniak im Interesse des ersten Processes wieder verwandt. Der gebildete Rhodankalk dient dann als Ausgangspunkt für die Darstellung anderweiter Rhodanide. Will man Ferrocyanverbindungen erzeugen, so stellt man zunächst Rhodankalium her, mischt dasselbe im trocknen Zustande und zwar 6 Gewichtstheile mit 5 Theilen Kalk, 5 Thei-

(1) Chem. Ind. 1878, 415; Dingl. pol. J. 228, 191. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1877, 368. — (3) Chem. News 37, 128. — (4) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 400.

len Kohle und 1 Theil fein zertheiltem Eisen, erwärmt zur Rothglühhitze und laugt das Glühproduct mit Wasser aus. Bei dem Glühprocefs bilden sich Einfach-Schwefeleisen, Einfach-Schwefelcalcium, Kohlenoxyd und Cyankalium, so dafs bei der Auslaugung Ferrocyankalium in Lösung geht.

Um *Rhodanammonium* (Nebenproduct der Gasfabriken) in *Ferrocyankalium* überzuführen, soll man nach B. Alander (1) mit 2 Aequivalenten Potasche, Kohle, Eisenfeile und Oel innig mischen und das Gemenge in einem Tiegel zu starker Rothglühhitze bringen und zwar so lange, bis beim Oeffnen des Tiegels keine blauen Flammen mehr auftreten. Durch Auslaugen der erkalteten, mit frisch gefälltem Eisenoxydulhydrat versetzten Masse sollen dann 40 bis 60 Proc. der theoretischen Menge an Ferrocyankalium erhalten werden.

Th. Pilter (2) führt das *basische* und in Wasser unlösliche *Phosphat* durch Behandlung mit schwefliger Säure und unter erhöhtem Druck in *saure Phosphate* über. Bei der Verwendung von Kalksalz wird das hierbei gebildete Calciumsulfit durch Krystallisation aus der sauren Kalklösung geschieden.

Zur Fabrikation von caustischen *Alkalien*, ihren *Carbonaten*, von *Chlor* und anderen Producten befolgt D. C. Knab (3) folgendes Verfahren. Er mischt Kochsalz oder auch Chlorkalium mit der äquivalenten Menge Bleiglätte, setzt die fünffache Menge des Chlorids an Wasser zu, zermalmt dann die Masse in einem geschlossenen, auf 80 bis 90° mit Dampf erhitzten Apparat. Der nach mehrstündiger Einwirkung entstandene Niederschlag von Bleichlorid wird dann abgeprefst, wobei 95 Proc. des vorhandenen Alkalis gewonnen werden. Der Prefsrückstand wird nun mit Wasser angerührt, filtrirt und nochmals geprefst. Die hierbei fallende alkalische Lauge findet dann bei einer nächsten Operation an Stelle von Wasser Verwendung. Aus der zuerst gewonnenen concentrirten Lauge scheidet sich beim nun fol-

(1) Dingl. pol. J. **226**, 318. — (2) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 386. — (3) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 221.

genden Eindampfen die geringe Menge des gelösten Chlorbleies ab. Um das Chlorblei dem Fabrikationskreis wieder zuzuführen, erzeugt man aus ihm durch Zusatz einer äquivalenten Menge Ammoniumcarbonates Bleicarbonat, welches beim Glühen unter Luftabschlufs leicht von Neuem zu verwendendes Oxyd giebt. Die bei dieser Umsetzung gebildete Salmiaklösung wird mit Manganoxydul behandelt, wobei aufser Ammoniak Manganchlorür entsteht. Aus diesem endlich gewinnt man wieder das Chlor durch Erhitzen unter Luftzutritt; das hierbei gebildete Mangansesquioxyd läfst sich durch Erwärmen mit Schwefel unter Entwickelung von schwefliger Säure wieder in Manganoxydul umwandeln, welches dann von Neuem zu Salmiakzersetzung dient. — Verwendet man bei diesem Verfahren an Stelle des Bleioxyds Bleiacetat, so kann man die entstehenden essigsauren Alkalien entweder der trockenen Destillation unterwerfen und so Aceton gewinnen, oder durch Zersetzung mit Ammoniumdicarbonat Ammoniumacetat erzeugen, aus denen mit Bleioxyd unter Entwickelung von Ammoniak Bleiacetat regenerirt.

J. Mactear (1) verbreitet sich in einem von der chemischen Section der Philosophical Society zu Glasgow gehaltenen Vortrag über die *Alkali*-Industrie und erörtert dabei insbesondere die von Ihm erzielte Verbesserung des *Sodaschmelzprocesses.* Es kommt dieselbe darauf zurück, dafs man bei der Herstellung des Schmelzgemisches von Glaubersalz, Kohle und Kalkstein letzteren zunächst nur in der theoretisch erforderlichen Menge anwendet. Um aber die hierbei entstehende, in Wasser fast unlösliche Schmelze zur nachträglichen Auslaugung zu befähigen, wird der Schmelze unmittelbar vor ihrer Entleerung noch Aetzkalk in passend zerkleinerten Stücken beigemengt. Diese Stücke löschen sich nun, wenn die erstarrte zerschlagene Masse mit dem Auslaugewasser in Contact kommt, blähen sich dabei stark auf und begünstigen durch die dabei erfolgende Zertheilung der Masse in hohem Grade deren Auslaugung. Zuweilen auch setzt

(1) Chem. News 37, 16; Chem. Ind. 1878, 50.

man, um die Porosität der Masse zu erhöhen, der Schmelze mit dem Kalk noch Kohle oder selbst Asche zu. Das Verfahren basirt auf der Anwendung rotirender Oefen und hat sich in mehreren grofsen Fabriken bereits bewährt.

H. Grouven (1) hat ein Verfahren zur Darstellung von *schwefelsaurem Ammoniak* aus dem *Stickstoff* der *Bruch-* und *Grünlandsmoore* ausgebildet. Es kommt dasselbe im Wesentlichen auf die Zersetzung der mit Wiesenkreide und Töpferthon gemischten Moormasse bei hoher Temperatur in geeigneten Oefen zurück.

Zur Bereitung von *Kaliumsulfat* aus *Kieserit* und *Chlorkalium* schlägt G. Borsche (2) vor, zunächst Kaliummagnesiumsulfat herzustellen und dieses dann mit Chlorkalium zu Kaliumsulfat und Magnesiumkaliumchlorid umzusetzen, doch hemmt hierbei die Anwesenheit des Chlormagnesiums den Verlauf des beabsichtigten Processes. Man umgeht diesen Mifsstand, wenn man ein Gemisch von 5 bis 8 Aequivalenten Chlorkalium und 4 Aequivalenten Bittersalz successive mit kleinen Quantitäten kalten oder mäfsig warmen Wassers, das zu vollständiger Lösung des Salzes unzureichend ist, behandelt. Als Rückstand bleibt ein fast reines Kaliumsulfat. Die Hauptmassen des Chlormagnesiums sind in den ersten Laugen, die magnesiumärmeren späteren Laugen können für eine neue Umsetzung verwandt werden, wodurch die Ausbeute an Kaliumsulfat wächst und Chlorkalium erspart wird. Zur Verdampfung kommt immer eine gleich zusammengesetzte bestimmte Quantität Lauge, die beim Eindampfen *Carnallit* abscheidet, der in bekannter Weise auf Chlorkalium zu bearbeiten ist. Zur Verarbeitung von *Kainit* und *Schönit* nach diesem Verfahren ist denselben im Verhältnifs zu ihrem Schwefelsäuregehalt eine den obigen Angaben äquivalente Menge Bittersalz und Kiserit zuzufügen.

(1) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 398. — (2) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 302.

F. Brünjes (1) liefs sich ein Verfahren zur Darstellung von *schwefelsaurem Kalium* aus *Kainit* beziehungsweise Kiserit patentiren, welches darin besteht, dafs aus einer Lösung von 1,5 bis 2 Aequivalenten Kaliumchlorid mit 1 Aequivalent Kieserit resp. Kainit (bei letzterem findet Zusatz von 1 Aequivalent Kaliumchlorid statt) in 460 bis 600 Thl. Wasser das Kaliumsulfat durch Zusatz einer passenden Menge Alkohol ausfällt. Sämmtliches Magnesium bleibt hierbei als Chlorid in Lösung, während im Ueberschufs etwa vorhandenes Chlorkalium mit dem Sulfat sich theilweise abscheidet. Durch Eindampfen der Lauge auf 30° B. scheidet sich noch ferner reines Chlorkalium aus, dem dann bei weiterer Eindampfung auf 36° B. Carnallit folgt. Der Chlorkaliumüberschufs ist bei diesem Procefs nothwendig, damit das ausfallende Kaliumsulfat durch das eingemengte Chlorid locker und auswaschbar wird.

Zur Darstellung von Aetzalkalien und *Thonerde*präparaten soll man nach einem den Gebr. Löwig (2) patentirten Verfahren eine concentrirte wässerige Lösung von Thonerdekali oder -natron in der Wärme mit Kalkbrei versetzen, bis zur Ausfällung sämmtlicher Thonerde. In der Lösung ist dann nur *Aetzalkali*, das mechanisch von dem Thonerdekalk getrennt wird und durch Eindampfen im festen Zustand zu gewinnen ist. Der Thonerdekalk soll nach völliger Auswaschung genau zur Hälfte in Salzsäure gelöst und diese Lösung mit der andern, zu einem Brei angerührten Hälfte so lange versetzt werden, bis im Filtrat keine Thonerde mehr ist. Man hat dann in Lösung Chlorcalcium und im abgeschiedenen Zustand ein Thonerdehydrat, welches sich besonders zur Entfärbung des Zuckersaftes eignet.

Ch. S. Gormann (3) sucht die *Alkali*verluste, welche bei der Darstellung von *Kalium*- und *Natriumchromat* durch Glühen entstehen, dadurch zu beseitigen, dafs Er die Alkalien zunächst nur theilweise zusetzt und zum Schlufs erst, wenn die Tempera-

(1) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 14. — (2) Chem. Ind. 1848, 48. — (3) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 196.

tur niedriger gehalten werden kann, den Rest. Nach einem zweiten Verfahren soll die Chromatbildung lediglich durch Zusatz von Kalk, Baryt und Magnesiumcarbonat und zwar bei der Weifsglühhitze des Siemensofens bewirkt werden. Das Glühproduct wird dann mit wässerigem Alkali in die entsprechenden Chromate umgesetzt.

Nach W. Parnell (1) soll man bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur noch eine Sodalösung von 1,2 spec. Gewicht durch *Aetzkalk* zu *Natron* umsetzen können; diese Umsetzung vollzieht sich bekanntlich bei gewöhnlicher Siedetemperatur nur bei Laugen von nicht über 1,11 spec. Gewicht.

Arrot (2) erhitzt zur Darstellung von *Aetznatron* ein Gemenge von Kochsalz und Eisenphosphat und zwar bis zu vollständiger Entfernung der Chlorwasserstoffsäure. Das zurückbleibende Natriumphosphat führt nachher in wässerige Lösung mit Kalk behandelt zu Aetznatron und Calciumphosphat.

Auf einen mit eingehender Sachkenntnifs über die deutsche *Sodafabrikation* im Jahre 1878 geschriebenen Artikel von R. Hasenclever (3) möge hier verwiesen sein.

G. Lunge (4) bespricht die Lage der deutschen *Soda*industrie.

S. Cloëz (5) hat beobachtet, dafs *Chlornatrium* bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Lösung von *Magnesiumdicarbonat* unter Bildung von einfachem und zweifachem *kohlensaurem Natrium* zersetzt wird. Er glaubt, dafs die in den Salzseen des Orientes vorkommenden grofsen Quantitäten von Chlormagnesium und kohlensaurem Natrium auf ähnliche Processe zurückzuführen seien.

Die blaue Färbung mancher *Hochofenschlacken* und der *Rohsoda* glaubt G. Bong (6) auf die Entstehung eines *kiesel-*

(1) Chem. Ind. 1878, 364. — (2) Chem. Review [illegible], 12. — (3) Chem. Ind. 1878, 114, 188; Dingl. pol. J. [illegible], 100. — (4) Dingl. pol. J. [illegible], 100; Zeitschr. chem. Grofsgew. [illegible], 396. — (5) Compt. rend. [illegible], 1446. — (6) Bull. soc. chim. [2] [illegible], 199.

mangansauren Alkalis mit überschüssiger Basis zurückführen zu sollen; es ist Ihm gelungen, solche blau gefärbte Silicate durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure, Natrium, Kalkcarbonat und Manganoxyd künstlich herzustellen. Es gelang Ihm mit obigem Schmelzgemisch, die geringsten Spuren von *Mangan* in Sand, Kaolin, Feldspath u. s. w. nachzuweisen.

Zur Zerstörung der bei der *Soda*schmelze sich bildenden *Cyanverbindungen* empfiehlt, wie J. Mactear (1) berichtet, Pechiney, gegen Schlufs des Schmelzprocesses der Schmelze Natriumsulfat zuzuführen, wodurch dieselbe in Folge einer Oxydation der entstandenen Cyanverbindung heller wird; doch soll das Entstehen von Cyaniden durch Verminderung des Kohlezusatzes zur Schmelze auf das zuläfsliche Minimum (29 Proc. des Sulfates) und durch die Anwendung von etwa nur 70 Proc. Kalkcarbonat vermieden werden können. Es erfolgt aber unter diesen Umständen die Zersetzung des Sulfates bei niederer Temperatur, doch ist, um hierbei eine nicht zu dichte auslaugefähige Masse zu erhalten, der Zusatz eines Gemisches von caustischem Kalk mit Kohle oder Coaks erforderlich und zwar kurz vor Beendigung der Schmelze.

Im Gegensatz zu diesen Ausführungen Mactear's schliefst W. Weldon (2) auf Grund einer Reihe ausführlich discutirter Thatsachen, dafs eine niedere Ofentemperatur die Entstehung von Cyaniden begünstigt; doch könne eine solche, so lange Sulfat in der Schmelze vorhanden ist, nicht entstehen, auch trete sie gegen Schlufs der Operation nur auf, nicht weil die Ofentemperatur eine höhere geworden, sondern weil der Sulfatüberschufs verschwunden ist.

J. Mactear (3) hat den Regenerationsprocefs für den *Schwefel* der *Sodarückstände*, wie er von Mond und Schaffner (4) auf Grund der Zersetzung zwischen H_2O und SO_2 aus-

(1) Chem. Ind. 1878, 331; Chem. News 38, 180. — (2) Chem. News 38, 137; Chem. Ind. 1878, 331. — (3) Chem. News 36, 273; Chem. Ind. 1878, 11. — (4) JB. f. 1868, 924 u. 926; f. 1871, 1015.

gebildet worden, mit Rücksicht auf die in den Werken zu St. Rollox vorliegenden Verhältnisse in folgender Weise modificirt. Es werden die gelben Laugen der Sodarückstände zunächst mit etwas Kalk gemischt und dann mit schwefliger Säure gesättigt, wobei eine geringe Menge Schwefel bereits abgeschieden wird. Man zersetzt die Lauge dann bei 60° vollständig mit Chlorwasserstoffsäure. Vollkommener verläuft der Procefs, d. h. ohne jede gröfsere Schwefelwasserstoffentwickelung, wenn man die schweflige Säure durch Wasser absorbirt und diese Lösung zugleich mit der gelben Lauge (ohne Kalk) und Salzsäure in einen mit Rührwerk versehenen Bottich einlaufen läfst. Bei passender Regulirung entsteht hierbei nur Chlorcalcium und Schwefel. Bei sehr verdünnten Laugen, 5 bis 8° Temperatur, ersetzt man im Interesse der Brennstoffersparung die wässerige schweflige Säure zweckmäfsig durch eine Lösung von doppeltschwefligsaurem Calcium, die man erhält durch Sättigung eines wässerigen Auszugs alter Sodarückstände mit schwefliger Säure. Zur Zersetzung dieses Flüssigkeitsgemisches ist selbstverständlich mehr Salzsäure als zuvor erforderlich.

Zur *Gewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen* und zwar unter Anwendung offener Gefäfse empfiehlt C. Kraushaar (1), die zerschlagenen Rückstände so lange der Luft auszusetzen, bis deren Laugen auf je 1 Aequivalent unterschwefligsauren Calciums je 1 Aequivalent Calciumsulfhydrat und je 2 Aequivalente Schwefelcalcium enthalten. Es läfst sich dann bei geringem Ueberschufs von unterschwefligsaurem Calcium die Zersetzung dieser Lauge mit Salzsäure in offenen Gefäfsen bewirken und zwar am zweckmäfsigsten bei 70° bei Beginn der Operation. Der Apparat ist leicht so herzustellen, dafs er einen continuirlichen Betrieb gestattet. Statt in den zu Haufen aufgestürzten Rückständen die Sulfhydratbildung abzuwarten, kann man dieselbe leicht und rasch durch Behandlung der Massen in

(1) Dingl. pol. J. 226, 412.

mit Rührwerk versehenen Eisenblechcylindern mit Wasser und Dampf von 5 Atmosphären erreichen, wobei 90 Proc. des vorhandenen Schwefels in die Lauge übergehen. Der bleibende Rest soll dann der oxydirenden Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt und dann mit neuen Rückständen ausgelaugt werden.

Zur *Gewinnung des Schwefels in den Sodarückständen* schlägt Hewitt (1) vor, dieselben gemengt mit Kieselsäure in einem Strom heifser Luft zu glühen, wobei der Schwefel als schweflige Säure oder Schwefelsäure ausgetrieben wird.

Ueber die Zersetzung der aus Sodarückständen gewonnenen Schwefellauge mit Salzsäure sind von G. Lunge (2) eine Reihe von Versuchen angestellt worden, durch die dargethan wurde, dafs unter den Arbeitsbedingungen, wie sie bei den Schaffner'schen Doppelkesseln (3) in der Praxis gegeben sind, eine Gypsbildung nicht eintritt und Trithionsäure nur entsteht, wenn die Lösung von unterschwefligsaurem Salz längere Zeit mit einem Ueberschufs von schwefliger Säure in Berührung bleibt, so dafs, sofern zur Fällung überschüssige Salzsäure verwandt worden ist, das Schlufsresultat der Umsetzung nach der von Schaffner gegebenen Gleichung: $CaS_2O_3 + 2HCl = CaCl_2 + S + SO_2 + H_2O$ sich darstellt, wogegen bei unvollständiger Sättigung der Lauge mit Salzsäure durch Einwirkung der schwefligen Säure auf das unzersetzt gebliebene unterschwefligsaure Salz Trithionsäure allerdings entsteht. Nach demselben Verfasser hat sich die Ueberführung der Sodarückstände in Calciumsulfhydrat durch Behandlung mit Wasser und Dampf unter Druck, wie diefs von Kraushaar (4) vorgeschlagen worden war, bei kleineren Versuchen in der Fabrik nicht bewährt.

E. Siermann (5) sucht die Umwandlung der *Schwefelalkalien* in *Soda* und *Potasche* dadurch zu bewirken, dafs Er

(1) Chem. Ind. 1878, 89. — (2) Dingl. pol. J. **228**, 252; Chem. Ind. 1878, 227. — (3) JB. f. 1868, 925. — (4) JB. f. 1877, 1148. — (5) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 399.

die gröblich gepulverten Schwefelmetalle durch Mischen und Glühen mit der erforderlichen Menge Thonerde zunächst in Aluminate überführt (die hierbei auftretende schweflige Säure strömt nach Schwefelsäurekammern ab) und die wässerige Lösung derselben mit Kohlensäure zersetzt. Die abgeschiedene Thonerde wird von Neuem dem Procefs zugeführt.

W. Weldon (1) erhitzt zum Zweck der Fabrikation von *Schwefelnatrium* ein Gemisch von Natrium- oder Kaliumsulfat mit Coaks oder Kohle und verwendet die dabei entstehende Kohlensäure nachträglich zur Zersetzung des gebildeten Natriumsulfids. Man verfährt dabei entweder in der Weise, dafs man das Sulfatkohlegemisch in Muffeln, die mit Steinen aus Coakspulver und Gastheer ausgefüttert sind, bringt, oder aber man läfst das in einem Siemens'schen Generatorofen zur Schmelzung gebrachte Sulfat auf das zum Glühen erhitzte Kohlenpulver im Innern einer passend construirten Retorte auffliefsen. Die entwickelte Kohlensäure wird dem sonst vollkommen geschlossenen Raume mit Hülfe einer Pumpe entzogen.

Zur *Entwässerung des krystallisirten Natriumsulfats* bringt man nach A. R. Pechiney (2) das Glaubersalz in einem mit Rührwerk versehenen Gefäfs mit Hülfe eines eingelegten Dampfrohres zum Schmelzen und fügt der Masse bei 40 bis 50° ein Gemisch von Magnesiumsulfat und Chlornatrium, oder auch nur eins dieser Salze zu. Bringt man nun nach erfolgter Mischung das Ganze bei einer 33° nicht unterschreitender Temperatur auf die Filter, so bleibt auf denselben das ausgeschiedene wasserfreie Natriumsulfat zurück, welches durch Abschleudern der anhängenden Laugen ziemlich trocken erhalten wird.

Nach Beobachtungen von J. Mactear (3) über die *Einwirkungsproducte von überschüssiger Kohle auf Glaubersalz* vollzieht sich dieser Procefs unter der Glühhitze nach folgendem Schema : $Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO$, während bei einer

(1) Chem. Ind. 1878, 49. — (2) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 267. — (3) Chem. News 37, 271.

Glühhitze von 1150 bis 1300° F. folgende Umsetzung statt hat:
$3 Na_2SO_4 + 6 C = Na_2CO_3 + Na_2S_2 + Na_2S + 4 CO_2 + CO$.
Kaliumsulfat zersetzt sich schon bei niederer Temperatur in ähnlicher Weise.

Die Darstellung *des Wasserglases auf nassem Wege*, durch Kochen von Infusorienerde mit Kali- oder Natronlauge, sowie dessen Anwendung zum Bleichen baumwollener Gewebe wird eingehend besprochen von R. Meyer (1).

Zur *Herstellung von Strontiumcarbonat* wird nach H. Grüneberg (2) das künstliche oder gepulverte natürliche Strontiumsulfat mit der äquivalenten Menge von Magnesit und etwas Wasser gemischt und erwärmt; dabei erfolgt Umsetzung in der Weise, dafs das Strontiumcarbonat sich bildet, welches von dem in Lösung gehenden Magnesiumsulfat durch Filtration leicht zu scheiden ist.

R. Biewend und F. Wunderlich (3) beschreiben eine neue Darstellungsweise von rohem *Aluminiumsulfat*. Man benutzt danach zur Verwerthung der auf den Oberharzer Hütten Altenau und Lautenthal beim Abrösten der Erze in reichlicher Menge erhaltenen, nur wenig schweflige Säure enthaltenden Gasgemische, deren Verhalten gegen verwitterte angefeuchtete Thonschiefer; es absorbiren dieselben die schweflige Säure unter Bildung von Aluminiumsulfat vollkommen. Das gebildete Sulfat ist der Masse durch Auslaugen zu entziehen.

Fabre (4) läfst zur Darstellung von *Aluminiumsulfat* auf Briquettes, welche aus 80 Theilen hellem, unter der Rothglühhitze geröstetem Bauxit, 8 Thl. plastischem Thon, 10 Thl. Coaksklein und 10 Thl. Salpeter hergestellt sind, ein Gemisch von schwefliger Säure aus brennendem Pyrit, warmer Luft und Wasserdampf bei einer Temperatur von 60 bis 80° einwirken.

F. Meifsner (5) bewirkt die Abröstung des *Schwefels*, wie

(1) Dingl. pol. J. [illegible], 280. — (2) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 268. — (3) Zeitschr. chem. Grofsgew. [illegible], 516. — (4) Chem. Ind. 1878, 331. — (5) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 412.

er sich in dem als Deckfarbe verwandten technisch hergestellten Schwefelzink und schwefelsauren Baryt oder Kalk findet, durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf die in einer weifsglühenden Muffel befindliche Masse. Der Schwefel entweicht als *Schwefelwasserstoff* und das resultirende Product stellt ein basisches *Zinksulfat* dar.

Nach G. Feyerabend (1) läfst sich der bei der Oxydation des *Anthracens* als Nebenproduct fallende *Chromalaun* durch Zusammenreiben mit Bleiglätte und Chlorkalk in geeigneten Verhältnissen leicht auf *chromsaures Blei* verarbeiten. Auch zur Regeneration der Chromsäure wird dieser Weg empfohlen.

In der unten gegebenen Quelle (2) wird die technische Darstellung von *Bromäthyl* durch Einwirkung von Aetherschwefelsäure auf Bromkalium eingehend beschrieben.

Herran und Morel (3) bewirken die Oxydation der *Kohlenwasserstoffe*, beispielsweise des *Naphtalins*, zu *Phtalsäure* mit Hülfe eines Gemisches aus Natriumnitrat und Eisen- oder Aluminiumsulfat, wobei die gebildete Phtalsäure sofort Gelegenheit erhält mit der Basis der reducirten Salpetersäure sich zu verbinden und somit einer weiteren zerstörenden Oxydation sich zu entziehen. Durch dasselbe Gemisch läfst sich das Anthracen zu Anthrachinon und selbst noch höher oxydiren.

Ein technischer Bericht über die *Industrie* der *Alkohole* und *organischen Säuren* von G. Krämer (4) findet sich in der unten gegebenen Quelle.

An der gleichen Stelle giebt A. Bannow eine Uebersicht über den Stand der Fabrikation *wissenschaftlicher Apparate*.

Zur technischen Darstellung des *Chlormethyls*, welches neuerdings in der Anilinfarbenfabrikation eine ausgedehnte Verwen-

(1) Chem. Ind. 1878, 56. — (2) Dingl. pol. J. [illegible], 384; Chem. Ind. 1878, 401. — (3) Bull. soc. chim. [2] [illegible], 426. — (4) Chem. Ind. 1878, 391.

dung gefunden, geht man nach C. Vincent (1) von dem aus der Rübenmelasse gewonnenen *Chlorhydrat* des *Trimethylamins* aus. Es zersetzt sich dasselbe bei der Erhitzung auf 260° in Trimethylamin und Chlormethyl, während das Chlorhydrat des Monomethylamins als Rückstand bleibt. Bei weiterer Steigerung auf 305° zersetzt sich auch dieses unter Bildung von Salmiak, Chlormethyl und Ammoniak. Bei 326° endlich erfolgt gänzliche Verflüchtigung des Rückstandes unter lebhafter Gasentwickelung. Durch gewöhnliche Salzsäure als Absorptionsflüssigkeit läfst sich diesem Gasgemisch Ammoniak und Trimethylamin entziehen, während das durchgehende Chlormethyl in einem Gasometer gesammelt und von diesem aus mit Hülfe einer Pumpe in geeigneten Gefäfsen zu einer Flüssigkeit verdichtet wird, die als solche in den Handel kommt.

Nach einer Mittheilung von O. N. Witt (2) gewinnt man jetzt aus einem Abgangsproduct der Rübenzuckerfabrik Vinasses, nach einem neuerdings patentirten Verfahren *Methylchlorid*. Es kommt in comprimirtem Zustande in Metallgefäfsen von 25 kg in den Handel und findet in ausgedehntem Mafse Verwendung in den Anilinfabriken.

Aus dem ölartigen Gemenge flüchtiger *Fettsäuren*, wie es durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die nicht mehr krystallisationsfähigen Mutterlaugen von essigsaurem Natron gewonnen wird, haben G. Krämer und M. Grodzki (3) *Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Crotonsäure* und *Angelicasäure* abgeschieden, von denen die Propionsäure bereits Handelsproduct geworden ist.

V. Meyer (4) macht darauf aufmerksam, dafs der im Handel vorkommende *Eisessig* in Folge eines Gehaltes an *Furfurol* mit Anilin eine prachtvoll rothe Färbung giebt. Es wurden auf

(1) Les mondes 46, 381; Chem. Ind. 1878, 333. — (2) Chem. Ind. 1878, 166. — (3) Ber. 1878, 1356; Chem. Ind. 1878, 271. — (4) Ber. 1878, 1890.

Grund colorimetrischer Bestimmungen 0,108 g im Liter gefunden, die durch Destillation des Essigs über Chromsäure zerstört wurden.

G. Thenius (1) bespricht die Verwendung der bei der Weizenstärkefabrikation fallenden Waschwässer zur Darstellung von *Milchsäure*, *Buttersäure* und *Buttersäureäther*.

Zur Darstellung von *Weinsäure* wird von F. Dietrich (2) folgendes Verfahren empfohlen. Man läfst zunächst auf den Weinstein, um weinsteinsauren Kalk zu bilden, kohlensauren Kalk und zwar bei Gegenwart von Wasser und bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck einwirken, wodurch, da die Kohlensäure nicht entweichen kann, sich beide umsetzen unter Bildung von weinsaurem Kalium und doppelt-kohlensaurem Kalium. Der Wasserzusatz wird so gewählt, dafs eine gesättigte Lösung von Kaliumdicarbonat resultirt.

Für die Darstellung der *Weinsäure* und *deren Salze* soll man nach Demselben (3) die aus Weinstein, Hefe, Trestern bestehenden Rückstände eine Zeit lang auf 140 bis 170° erhitzen, wodurch anderweite störende Substanzen für den nachherigen Abscheidungsprocefs unschädlich gemacht werden.

Zur Darstellung von *Benzoësäure* aus *Benzoëharz* soll man dasselbe nach R. v. Wagner (4) durch Digestion mit 3 bis 4 Theilen starker Essigsäure lösen und die decantirte Lösung in 4 Theile siedendes Wasser eingiefsen. Das Filtrat hiervon scheidet dann nach dem Erkalten den gröfsten Theil der Benzoësäure krystallinisch ab. Wird die überstehende Flüssigkeit nun partiell mit Kalk gesättigt und weiter eingedampft, so erhält man den Rest der Säure. Die Essigsäure ist selbstverständlich aus dem Kalk wiederzugewinnen. Das bei der ersten Filtration auf dem Filter bleibende Harz besitzt nach dem Trocknen und Schmelzen einen storaxähnlichen Geruch und könnte zur Herstellung von Siegellack, Räucherlack und -pulver verwandt wer-

(1) Chemikerzeitung 1878, 505. — (2) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 367. — (3) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 269. — (4) Chem. Ind. 1878, 251.

den. Auch Tolubalsam, Storax und Perubalsam lösen sich in Essigsäure.

Auch Ch. Rump (1) behandelt in ausführlicher Abhandlung den gleichen Gegenstand.

Bindschedler und Busch (2) geben eine Darstellungsmethode des *Resorcins* im Grofsen an. In einem gufseisernen mit Rührwerk versehenen Apparat werden 90 kg rauchender Schwefelsäure von 80° B. mit 24 kg reinem Benzol allmählich versetzt und dann einige Stunden gelinde, schliefslieh auf 275° erhitzt, bei welcher Temperatur fast die ganze Menge des Benzols in die Disulfosäure verwandelt wird. Nach dem Erkalten giefst man die Masse in 2000 l Wasser, erhitzt die Lösung zum Kochen, neutralisirt mit Kalkmilch und entfernt den Gyps durch eine Filterpresse. Die Lösung wird nun mit der berechneten Menge Soda versetzt, der ausgefallene kohlensaure Kalk durch eine Filterpresse entfernt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Von diesem Product werden 60 kg in einem gufseisernen Kessel mit 150 kg Aetznatron 8 bis 9 Stunden bei 270° verschmolzen. Die erkaltete Schmelze löst man in 500 l kochenden Wassers, fügt Salzsäure hinzu und vertreibt die schweflige Säure durch anhaltendes Kochen. Nach dem Erkalten wird von etwas theeriger Masse abfiltrirt und das Filtrat in Extractionsapparaten wiederholt mit Aether ausgezogen. Nach dem Vertreiben des Aethers werden die letzten Antheile von Aether und Wasser durch Erhitzen bis auf 215° entfernt und wird das käufliche, 92 bis 94 procentige Product erhalten, welches noch Phenol und theerige Substanzen einschliefst. Durch einmalige Destillation kann es leicht von diesen Verunreinigungen befreit werden.

(1) Studien über die Benzoësäure, Hannover 1878; Chem. Industrie 1878, 281. — (2) Monit. scientif. [3] 8, 1169; Chem. News 38, 226.

Explosive Körper, Zündmassen.

Behufs Wiedergewinnung der bei der *Nitroglycerin*fabrikation restirenden Säuren empfiehlt F. Man (1), nach erfolgter Reaction das Gemisch von Nitroglycerin und Säuren bis zur Erstarrung des ersteren abzukühlen und die Säure durch eine Centrifuge auszuschleudern. Zur Entfernung der im Säuregemisch noch enthaltenen organischen Substanzen wird dasselbe in einem passenden Gefäfs durch Wasserdampf soweit erhitzt, bis rothe Dämpfe aufsteigen. Man leitet nun heifse Luft durch die Masse und zwar bis zum völligen Verjagen der Dämpfe. Uebrigens kann das Säuregemisch auch ohne vorhergegangene Reinigung in der Schwefelsäurefabrikation Verwendung finden.

E. Schering (2) empfiehlt zur Entsäuerung des *Pyroxylins*, dasselbe mit einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure zu behandeln und dann mit Wasser auszuwaschen. Diefs Präparat soll dann ein ganz reines, Jodsalzlösungen nur schwach gelblich färbendes Collodium liefern.

Auf eine ausführliche, für die Explosionstechnik wichtige Abhandlung von H. Pellet (3) über *Dynamit* und *Schiefsbaumwolle* möge hier verwiesen sein.

E. C. Rentice (4) sucht *Schiefsbaumwolle* gegen Explosionsgefahr und gegen die Einwirkung des Wassers durch Tränkung derselben mit einer Lösung von Bienenwachs in Benzin zu schützen.

Nach einer Mittheilung von Winer (5) stellt man in der Pulverfabrik zu Ochta *comprimirtes Schiefspulver* her, und zwar in der Weise, dafs man das Gemisch der gepulverten Substanzen zwischen den hohlen, auf 120° erwärmten Kupferplatten einer hydraulischen Presse einem Druck von 130 Atmosphären aussetzt und die erhaltenen Kuchen von der Dichte 1,66 bis 1,7 durch entsprechende Apparate körnt. Solches Pulver soll der

(1) Mining Journal 1878, 925. — (2) Chem. Ind. 1878, 368. — (3) Moniteur industrielle 1878, 557; Chem. Ind. 1878, 386. — (4) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 205. — (5) Chem. Ind. 1878, 57.

Feuchtigkeit besser widerstehen als gewöhnliches und selbst wenn es feucht geworden nach dem Trocknen wieder vollkommen brauchbar sein.

Thonwaaren; Glas.

Zum *Bläuen*, d. h. Weifsmachen gelb brennender *Porcellanerde*, verwendet man nach G. Bong (1) ein Gemenge aus 15 Thl. Borsäure, 15 Thl. Thonerde, 20 Thl. Magnesia und 2 Thl. Baryumchromat. Dieses Gemisch welches an der Luft geglüht rosenroth wird, färbt beim Brennen die Porcellanmasse schwach blau.

F. Giesel (2) fand, dafs die von Italien aus als Ersatz des Modellir*thons* in den Handel gebrachte „*Plastilina*" hergestellt werden kann durch Zusammenschmelzen einer Lösung von 43 Theilen Zinkoxyd in 300 Theilen Oelsäure (aus Olivenöl) mit 130 Thl. Olivenöl und 60 Thl. Wachs, unter allmählichem Eintragen von 250 Thl. fein gepulvertem Schwefel und 118 Thl. fein gepulvertem Thon und Durchkneten des Ganzen.

Aus dem von C. Bischof bei Mühlbach in Hessen aufgefundenen Bauxitlager kommt neuerdings neben geringwerthigerem *Bauxit*, wie A. Retzlaff (3) fand, auch ein Bauxit bester Qualität zur Versendung; er enthält 50,61 Proc. *Thonerde*, 7,17 Eisenoxyd, 4,417 Kieselsäure, 0,386 Kalk, Spuren von Magnesia und ergiebt 32,33 Proc. Glühverlust.

A. D. Elbers (4) wandelt die aus dem Hochofen fliefsende *Schlacke* durch gleichzeitige Einwirkung zweier rechtwinkelig sich kreuzender, auf den Schlackenstrom einwirkender Dampfströme in eine äufserst feine, von Schlackenkörnern freie *Schlackenwolle* (5) um. Diese Wolle wird dann mit Harz imprägnirt dadurch, dafs man sie in geheizten Kammern der Einwirkung der Dämpfe

(1) Bull. soc. chim. [2] [illegible], 201. — (2) Ber. 1878, 810. — (3) Dingl. pol. J. [illegible], 93; [illegible], 274. — (4) D. R. Pat. Chem. Ind. 1878, 305. — (5) JB. f. 1877, 1148.

desselben aussetzt. Soll sie zur *Papierfabrikation* Verwendung finden, so wird sie statt mit Harz mit verdünnter Essigsäure behandelt, wodurch die Hauptmenge des Schwefelcalciums der Schlacke entfernt und die Fasern elastischer werden sollen.

Agriculturchemie, Dünger, Desinfection.

M. van Bemmelen (1) kommt auf Grund einer umfassenden Untersuchung über die Absorptionskraft des *Bodens* zu folgenden Ergebnissen : 1) Die Absorption der Chloride, Nitrate und Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden hängt ab von der Gegenwart basischer, zeolithischer Silicate im Boden. Es enthalten dieselben Kalk, Natron, Magnesia und Kali und sind in Salzsäure löslich. Diese Oxyde treten an Stelle derer der Salzlösung und zwar zunächst bei solchen, die Kalk und Natron enthalten, dann bei magnesiahaltigen und schliefslich auch bei kalihaltigen. Die Menge der absorbirten Oxyde hängt ab von der Zusammensetzung des Bodens, von der Concentration der Salzlösung, von dem Mengeverhältnifs dieser und des Bodens und endlich von der Temperatur. — 2) Es absorbirt der Boden die Hydrate, Carbonate, Phosphate der Alkalien und die Hydrate der alkalischen Erden in gröfserer Menge als das Chlorid, Nitrat und Sulfat des Kaliums und wahrscheinlich erfolgt Absorption ohne einen äquivalenten Austausch des Metalles. — 3) Ein mit kochender Salzsäure ausgelaugter Boden besitzt für die Oxyde der Alkalien und alkalischen Erden eine nur noch sehr geringe Absorptionskraft. — 4) War der Boden mit Salzsäure nur soweit ausgelaugt worden, dafs er noch für die alkalischen Carbonate und Nitrate und für die löslichen Nitrate der alkalischen Erden noch ein kräftiges Absorptionsvermögen besitzt, so vollzieht sich diese Absorption ohne gleichzeitigen

(1) Landw. Vers.-Stat. 21, 135.

Metallaustausch und wahrscheinlich sind Thonerde und Kieselsäure hierbei von gleicher Bedeutung. — 5) Ein Boden, der seine Absorptionskraft durch Behandlung mit kochender Salzsäure verloren, erhält dieselbe nicht wieder durch Behandlung mit Natrium-, Calciumcarbonat oder Calciumchlorid. Sind Calciumcarbonat und Kaliumchlorid zusammen vorhanden, so äufsert der Boden gegen die alkalischen Carbonate eine geringere Absorption, als wenn Calciumcarbonat und Natrium- oder Kaliumcarbonat zusammen vorkommen, denn es schwächt das gebildete Calciumchlorid das Absorptionsvermögen des Bodens für alkalische Carbonate.

A. Orth (1) gelangt durch Seine Untersuchung über die *Absorptionskraft* des *Bodens* und der ihm zunächst sich anschliefsenden Formation zu folgenden Resultaten. Es ist vor Allem wichtig, die Oberflächenschichten sowohl, wie auch die geologischen Formationen in ihrem Einflufs bei geologischen und praktischen Fragen zu berücksichtigen. Die Fruchtbarkeit des Bodens hängt in complicirter Weise von verschiedenen Umständen ab, doch giebt die Bestimmung der Stickstoffabsorption ein ausgezeichnetes Mittel ab zur Beurtheilung eines in der Bodenbeschaffenheit stattfindenden Wechsels, insbesondere aber tritt eine etwaige Verminderung oder Vermehrung von Thon, Eisen und Humus deutlich zu Tage. Die analytischen Resultate für sich allein lassen häufig nur einen sehr unsichern Schlufs zu, während die Methode der Absorption bei vielen Bodenarten einen etwaigen Wechsel in ihrer Beschaffenheit rasch und leicht erkennen läfst.

P. Armsby (2) wird durch Seine Untersuchungen über die *Absorptionskraft* des *Bodens* für *Basen* zu folgenden Schlüssen geführt. Es ist die Bodenabsorption für Basen in einem zwischen den angewandten Salzen und den Kieselsäurehydraten des Bodens statthabenden Umsatz begründet; doch ist diese chemische Umsetzung keine vollständige und hängt ihre Grenze von der Con-

(1) Landw. Vers.-Stat. **22**, 49. — (2) Landw. Vers.-Stat. **21**, 397.

centration der angewandten Lösung und von dem Verhältnifs des Volumens derselben zu dem Gewicht des Bodens ab. Die Ursache zu der begrenzten Umsetzung ist in dem Streben der betreffenden Substanzen, die ursprünglichen Verbindungen zu regeneriren, begründet und die thatsächliche Absorption indicirt den Punkt, bei welchem die beiden hier vorliegenden Processe sich das Gleichgewicht halten.

Truchot (1) beobachtete, dafs mit der Zunahme der Fruchtbarkeit vulkanischer *Bodenarten* auch ihr Gehalt an Phosphorsäure ein gröfserer ist, während der Alkaligehalt der verglichenen Bodenarten auf deren Fruchtbarkeit von keinem Einflufs zu sein scheint.

W. Kalmann und F. Böcker (2) veröffentlichen die Resultate Ihrer Untersuchungen über den Einflufs von *Gyps*lösungen auf den Boden.

G. Weise (3) theilt in einer Abhandlung über die *Silicate* des *Muschelkalkes* und ihre Bedeutung für die *Boden*bildung eine Reihe von Analysen der im Muschelkalk bei jenem gefundenen Silicate mit.

Ueber die Einwirkung der *Phosphorsäure* auf *Calciumcarbonat* sind von H. Ritthausen (4) Versuche angestellt worden, woraus erhellt, dafs gröfsere Dichte des kohlens. Calciums die Einwirkung gelöster Phosphorsäure wesentlich verlangsamt, dafs aber gleichzeitig anwesende Kohlensäure die Bildung von Phosphat befördert und dafs alle *Mergel* sich gegen Phosphorsäurelösungen verhalten wie gefälltes kohlens. Calcium.

Ueber den *Kohlensäure*gehalt des bewaldeten und unbewaldeten Bodens sowie der darüber stehenden Luft sind von Ebermayer (5) Untersuchungen angestellt worden, die ergeben haben, dafs die Luft im Walde während des Sommers wenigstens eben so reich an Kohlensäure ist, wie die aufserhalb derselben, dafs ferner im Sommer bewaldeter Boden bei weitem

(1) Ann. chim. phys. [5] 12, 264. — (2) Landw. Vers.-Stat. 21, 349. — (3) Landw. Vers.-Stat. 21, 1. — (4) Landw. Vers.-Stat. 20, 401. — (5) Landw. Vers.-Stat. 22, 64.

ärmer an Kohlensäure ist als unbewaldeter und dafs Wiesenland bis zu einer Tiefe von 0,5 m etwa sechsmal mehr und in einer Tiefe von 1 m fünfmal mehr Kohlensäure als unbewaldeter Boden einschliefst, dafs mit Zunahme der Temperatur der Kohlensäuregehalt des Bodens im Wiesenland bei weitem rascher als im Waldland wächst, dafs endlich die Kohlensäure nur sehr langsam zu diffundiren scheint, insofern der Unterschied des Kohlensäuregehaltes von zwei sehr nahe liegenden Stellen oft sehr erheblich ist. Es sind diese Verschiedenheiten begründet im Temperaturunterschiede des Bodens während des Sommers, in der gröfseren Porosität des Wiesenbodens und in der innigeren Mischung der vegetabilischen Substanzen bei cultivirtem Boden; jedenfalls aber hat der geringere Gehalt des Waldbodens an Kohlensäure eine langsamere Zersetzung der vorhandenen Silicate und ein demgemäfs langsameres Wachsen der Futterpflanzen auf dem Waldboden zur Folge. Aus demselben Grunde wird auch Waldboden auf den Kohlensäure- und Kalkgehalt des Quellwassers von geringerem Einflufs als cultivirter Boden sein.

P. Hässelbarth (1) findet auf Grund einer sehr eingehenden Untersuchung über die für die *Gerste* geeignete Verbindungsform des *Stickstoffs*, dafs die gröfste Stickstoffmenge bei einer Maximalerzeugung der Trockensubstanz dann von der Pflanze aufgenommen wird, wenn derselben der Stickstoff entweder in Form von Nitraten, oder unter solchen Bedingungen, dafs Nitrate sich bilden konnten, zugeführt wurde.

Es lassen sich nach H. Pellet (2) die im *Boden* vorkommenden *Salze* scheiden in solche, deren Bestreben es ist, gegen die Oberfläche zu steigen und solche, die in den Untergrund sinken. Zur Entscheidung dann, zu welcher von diesen beiden Klassen eine Substanz zu zählen ist, füllt man in eine Glasröhre eine etwa 16 cm hohe, 2 Proc. des betreffenden Salzes enthaltende Sandschicht ein und fügt 20 ccm Wasser zu. Nach 36 Stunden untersucht man die oberste und unterste Schicht dieses

(1) Landw. Vers.-Stat. 31, 363. — (2) Compt. rend. 96, 1290.

Sandcylinders. Aus einer Reihe in dieser Weise angestellten Versuche ergiebt sich, dafs die *Magnesiasalze* sich gleichmäfsig in der Sandschicht vertheilen, dafs dagegen das *Calciumsuperphosphat* mit grofser Schnelligkeit an die Oberfläche steigt. Uebrigens ist die Vertheilung der Salze auch erheblich durch die Natur des Boden sund durch die Verdampfungsverhältnisse an der Oberfläche desselben beeinflufst. Wegen weiterer Einzelnheiten möge auf die Abhandlung selbst verwiesen sein.

Mittheilungen aus einem Bericht von Grüneberg (1) über die *Fabrikation von Kunstdünger, Potasche* und *Salpeter* bringt die unten gegebene Quelle.

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle.

Zur Conservirung animalischer und vegetabilischer *Nahrungsmittel* giebt C. Morfit (2) folgendes Verfahren. Man entfernt zunächst das in den betreffenden Substanzen enthaltene Wasser so vollständig wie möglich und ersetzt dann dieses durch Gelatine. Nach nunmehriger Trocknung zeigen derartig behandelte Substanzen vollständige Widerstandsfähigkeit gegen klimatischen Temperaturwechsel und halten sich, wenn der Sauerstoff fern bleibt, lange Zeit unzersetzt. Zur Conservirung von *Milch* nach diesem Verfahren wird eine Gallone frischer Milch versetzt mit einem Pfund Gelatine, bis zur Gallerte eingedampft, diese getrocknet, von Neuem in einer zweiten Gallone frischer Milch gelöst, die nach abermaliger Eindampfung und Trocknung mit einer dritten, vierten und endlich achten Gallone Milch derselben Operationsfolge unterworfen wird, so dafs schliefslich das eine Pfund Gelatine die Bestandtheile von 8 Gallonen Milch gegen das Verderben schützt.

(1) Chem. Ind. 1878, 328. — (2) Chem. News 37, 221; Chem. Ind. 1878, 289.

G. Musso (1) findet, dafs in der *Kuhmilch Sulfate* und *Sulfocyanate* enthalten sind.

Nach R. Schreiner (2) ist der eigenthümliche Geruch gekochter *Milch* in einem leicht durch Bleipapier nachzuweisenden Gehalt an *Schwefelwasserstoff* begründet. Bezüglich weiterer Angaben, insbesondere der für das Gerinnen erforderlichen Säuremengen möge auf die Abhandlung selbst verwiesen sein.

A. Wynther Blyth (3) unterwarf die Umwandlung der in *Milch* und *Käse* vorkommenden *Albumin*körper zu Fetten einer nähern Untersuchung und bringt deren Resultate zur Veröffentlichung.

Eine kritische Abhandlung über den Werth der *Milch*proben veröffentlicht Skalweit (4). Er empfiehlt insbesondere die Hoppe-Seyler'sche Methode (5), vor allem die indirecte gewichtsanalytische Methode.

Apparate zur Werthbestimmung der *Milch* sind von Feser und H. Geifsler (6) construirt worden.

Th. Taylor (7) bedient sich zur Unterscheidung der *Butter* vom Oleomargarin des polarisirten Lichtes.

Nach den Untersuchungen von A. Dupré (8) enthält unverfälschte *Butter* im Durchschnitt 87 bis 88 Proc. in Wasser unlösliche und 5 bis 5,3 Proc. in Wasser lösliche Fettsäure. Er beschreibt aufserdem ein Verfahren zur Analyse des Butterfettes.

Zur Herstellung *künstlicher Butter* wird von H. Mège (9) folgendes Verfahren empfohlen. Man zerdrückt zunächst das frische Fett mit Walzen, die zeitweise zum Zweck der Entfernung des anhaftenden Fettes von Dampf durchströmt werden. Dem in ein Wassergefäfs einfallenden Fett setzt man nun für je 200 kg einen zerkleinerten Schafmagen zu, zugleich mit einer dem natürlichen Verdauungssaft entsprechenden Menge Salzsäure und Natriumphosphat, die man während einer Stunde bei höchstens

(1) Ber. 1878, 154 (Corresp.). — (2) Chem. Centr. 1878, 588. — (3) Anal. [illegible], 230. — (4) „Wider die Nahrungsfälscher" 1878, 51. — (5) JB. f. 1877, 1088. — (6) Chem. Centr. 1878, 818 u. 656. — (7) Dingl. pol. J. [illegible], 98. — (8) Chem. Centr. 1878, 628. — (9) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 205; Dingl. pol. J. [illegible], 229.

45 bis 50° auf das Fettgemisch einwirken läßt. Es soll dann in Folge dieser künstlichen Verdauung ein gelbes flüssiges Fett von angenehmem butterartigem Geruch an die Oberfläche treten. Man zieht dasselbe ab und versetzt es bei 45° mit $\frac{1}{4}$ Proc. Kochsalz, wodurch noch etwas ihm anhaftendes Ferment abgeschieden wird. Nach erfolgter Klärung läßt man nun bei 25° krystallisiren, preßt den hierbei flüssigen Theil ab, mischt diesen dann bei 20° in noch flüssigem Zustand in einem Butterfaß mit 0,2 bis 20 Proc. Rahm, dem $\frac{1}{1000}$ Natriumdicarbonat und $\frac{1}{100}$ Kuheuter zugesetzt worden ist. Die Masse wird wie gewöhnlich gebuttert, durch Walzen zerquetscht und schließlich geformt. Die bei 25 Proc. abgepreßte feste Substanz wird gebleicht und kommt als Stearin in den Handel.

F. v. Heyden (1) macht Mittheilungen über die Verwendbarkeit der *Salicylsäure* zur Conservirung der *Milch* und *Butter*.

J. Eckart (2) conservirt mit bestem Erfolg *Fische* und andere *Fleisch*nahrungsmittel in der Weise, daß Er dieselben während 15 Minuten dem hydraulischen Druck einer schwachen Lösung von Salicylsäure aussetzt; die so imprägnirten Massen werden mit Gelatine übergossen und in den Handel gebracht. Sie sollen nach Mittheilungen F. v. Heyden's (3) trotz ihres Salicylsäuregehaltes zu menschlicher Nahrung vollkommen geeignet sein.

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle.

H. Eifsfeldt (4) kommt durch Seine Untersuchungen über den Einfluß des Dextrangehaltes der *Rohzucker* auf deren Rendementsermittelungen nach dem Scheibler'schen (5) Verfahren zu dem Schluß, daß das Dextran ungelöst bei dem Rohzucker

(1) Circular vom Mai 1878. — (2) Industrieblätter 1878, 285. — (3) Dingl. pol. J. 229, 276. — (4) Chem. Centr. 1878, 696. — (5) JB. f. 1872, 1080.

bleibt und dessen Rendementsziffer zu hoch gefunden werden mufs, wenn ihm Dextran anhängen sollte.

H. Pellet (1) untersuchte die Einwirkung verschiedener Substanzen auf den *krystallisirbaren Zucker* und fand, dafs „verdünnte Lösungen desselben unter dem Einflufs von Zeit und Wärme sich rascher als concentrirte ändern, dafs ferner die Anwesenheit von Glucose die Umwandlung des Zuckers in Glucose begünstige und zwar um so mehr, je reichlicher sie vorhanden ist. In concentrirten Zuckerlösungen dagegen ist die Glucose ohne Wirkung. Es hat sich ferner ergeben, dafs Mineralsalze bei gewissen Temperaturen auf den Zucker stark einwirken, wogegen organische Salze von nur geringer Wirkung sind.

H. Morin (2) veröffentlicht Seine Beobachtungen über die Veränderungen, welche der Rohrzucker bei einer Hitze von 100° und darüber erleidet.

Maumené und Cail (3) suchen die Thatsache, dafs *Invertzucker* stärker süfst als der *Rohrzucker*, industriell zu verwerthen und befolgen hierzu folgendes Invertirungsverfahren. Man löst den zu invertirenden Zucker in verzinnten oder versilberten Kesseln mit seinem 4fachen Gewicht Wasser unter Zusatz von 1 bis 2 Tausendstel Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht. Man kocht nun bis das Maximum der Linksdrehung 38°) erreicht ist; man neutralisirt dann mit Baryumcarbonat, filtrirt und concentrirt die Lösung im Vacuum, wobei, wenn der angewandte Zucker salzfrei war, ein sehr wohlschmeckender, wenig gefärbter Syrup resultirt. War der Zucker salzhaltig, so behandelt man das Product mit Alkohol so lange, bis derselbe 80grädig wird, wobei die schwefelsauren Salze zurückbleiben. Die Lösung liefert dann, im Vacuum eingedampft, ebenfalls ein reines süfses Product. Es kann nach diesem Verfahren aller Rohrzucker in zwei süfsenden Antheilen gewonnen werden, weil

(1) Chem. Centr. 1878, 472. — (2) Compt. rend. 86, 1083. — (3) Chem. Centr. 1878, 703.

der invertirte Theil aus den Preſslingen, dem Schlamm und der Knochenkohle leicht vollkommen abzuscheiden ist.

S. H. Johnson (1) unterwirft zur Gewinnung von *Glucose* aus Getreide, beispielsweise *Reis*, diesen der Imprägnirung mit einer 2 procentigen Salzsäurelösung, wäscht dann mit Wasser ab, imprägnirt nochmals mit Säure, behandelt dann mit Dampf bis zur Verflüssigung der Masse, neutralisirt mit Kreide und dampft ein.

A. Drevermann (2) zersetzt den *Zuckerkalk*, wie er nach dem Scheibler'schen Verfahren durch Behandlung der Melasse mit Kalk resultirt, statt mit Kohlensäure (ein Verfahren, welches manche Schwierigkeiten bietet) mit einer concentrirten Magnesiumsulfatlösung. Der etwa vorhandene mehrbasische Zuckerkalk wird hierbei in zweckmäſsiger Weise zuvor in Kalk und einfach-basischen Zuckerkalk zerlegt und diese Lösung mit Magnesiumsulfat umgesetzt. Der entstehende Niederschlag von magnesiahaltigem Gyps kann als Dünger verwandt werden.

J. M. Bachet und J. D. Savalle (3) führen das Stärkemehl durch Einwirkung von Kohlensäure in *Dextrin* und *Stärkezucker* über.

Nach Erfahrungen von Clouet und den selbstständigen Beobachtungen Ritter's (4) soll der *Stärkezucker* fast stets 0,0025 = 0,1094 g *Arsen* im Kilo enthalten und zwar in Folge der Verwendung arsenhaltiger Schwefelsäure bei der Fabrikation dieses Zuckers. Clouet meint, daſs auch der Arsengehalt des mit Fuchsin behandelten *Weins* nicht auf dieses, sondern auf den bei der Weinfabrikation zum Färben verwandten *Caramel* zurückzuführen sei, sofern derselbe ebenfalls aus arsenhaltigem Stärkezucker gewonnen wird.

Fr. Anthon (5) findet gelegentlich Seiner Versuche über die Verbesserung von geringeren Sorten von *Stärkesyrup*, daſs,

(1) Ber. 1878, 1890; D. R. P. Nr. 1846. — (2) Chem. Ind. 1878, 414. — (3) Ber. 1878, 1702; D. R. Pat. Nr. 1887. — (4) Industrieblätter 1878, 370. — (5) Organ d. Centralvereins der Rübenzuckerindustrie in Oesterreich-Ungarn 1878, 857.

wenn Knochenkohle nach der Neutralisation des Syrups durch Kreide angewandt wird, die Neutralisation vervollständigt wird, wogegen bei deren Anwendung vor der Kreide schlechte Entfärbung und schwache Klärung resultirt und die neutralisirende Kraft der Kreide geschwächt wird.

Wichelhaus (1) brachte einen sehr umfassenden Bericht über die Arbeit der Versuchsanstalt des Deutschen Reiches für *Zuckerraffination*. Es verfolgt dieselbe den Zweck, das Verhältniſs, in welchem der durch das Scheibler'sche Verfahren (2) gefundene theoretische Gehalt an Krystallzucker zu dem in einem rationellen Raffinationsproceſs zu erzielenden Ausbringen als solchem besteht, festzustellen. Auſserdem sollte die Richtigkeit des von der Steuerbehörde angewandten Polarisationsverfahrens geprüft werden. Zahlreich angestellte Versuche haben ergeben, daſs das Scheibler'sche Verfahren in Uebereinstimmung mit älteren Erfahrungen bei Anwendung der Essigsäure als Auswaschflüssigkeit und darauf folgender Polarisation der zu empfehlende und sichere Arbeitsmodus ist. Ferner hat sich bei den in fabrikatorischem Maſsstabe ausgeführten Versuchen gezeigt, daſs bei gleicher Qualität der aus demselben Rohzucker erzielten Producte die Form, in dem dieselbe gewonnen wird, auf die Höhe der Ausbeute von Einfluſs ist, insofern dieselbe eine maximale wird bei der Gewinnung mehlförmiger weiſser Waare, eine mittlere, wenn der Zucker auf Brode und eine kleinste, wenn er auf Platten gearbeitet wurde. Der mittlere Fabrikationsverlust berechnet sich auf Grund der gewonnenen Daten auf 3,33 bis 4 Proc. der nach dem Scheibler'schen Verfahren ermittelten, zur Fabrikation gebrachten reinen Zuckermenge. An diesen Bericht schlieſsen sich noch kritische Bemerkungen von Lange, Schulz u. s. w. und Erwiderung darauf nebst Darlegung der Herren Hegelmaier, W. Förster und A. W. Hofmann bezüglich der Berechnungsweise der

(1) Neue Zeitschr. für Rübenzuckerindustrie 1878, 177 bis 318. — (2) JB. f. 1872, 1030.

gewonnenen Resultate. Ferner schließen sich hieran einige im Verlauf dieser Arbeit gewonnene Nebenergebnisse und zwar A. bezüglich der Mischung von Rohzucker unter Anwendung des Carr'schen Desintegrators; B. bezüglich der Zubereitung der Knochenkohle; C. bezüglich der Raffination und D. bezüglich der Wirkung der Reinigung mittelst Baryumcarbonat und Phosphorsäure.

Sickel (1) findet, dafs durch einen passenden Zusatz von absolutem Alkohol zum *Rübensafte* das Rotationsvermögen der Nichtzuckerstoffe beseitigt werden kann, während die optischen Eigenschaften der *Saccharose* unberührt bleiben. Die Einzelnheiten mögen in der unten gegebenen Quelle nachgesehen werden.

H. Eifsfeldt und O. Follenius (2) haben nachgewiesen, dafs die im *Rübensaft* neben der *Saccharose* enthaltenen Substanzen, welche die Bestimmung des erstern auf optischem Wege zu einer unsicheren machen, optisch unwirksam und zum Theil auch gänzlich zerstört werden durch Zusatz einer alkalischen Kupferlösung; denn es werden Dextrose und Invertzucker oxydirt, Asparagin und Asparaginsäure in optisch-inactive Verbindungen übergeführt, Aepfelsäure als unlösliches basisches Kupfersalz ausgeschieden, die Rübengummilösung erzeugt einen voluminösen Niederschlag. Nach Zusatz von Essigsäure, 10 ccm Bleiacetat und eben so viel Ferricyankalium resultirt ein optisch-inactives Filtrat, auch Dextrin verhält sich ebenso. Bezüglich der Einzelnheiten des Verfahrens möge auf die Abhandlung selbst verwiesen sein.

H. Briem (3) schliefst aus Seinen Untersuchungen über den Aschengehalt der *Rübensäfte,* welcher von 0,4 bis 1,4 schwankt, dafs mit dem steigenden Nichtzuckerquotienten auch der Aschengehalt des Rübensaftes steigt und dafs dem steigenden Reinheitsquotienten eine Abnahme des Aschengehaltes entspricht.

(1) Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie des deutschen Reichs 1877, 779. — (2) Zeitschr. d. Vereins für Rübenzuckerindustrie des deutschen Reichs 1877, 728. — (3) Dingl. pol. J. **226**, 189.

E. Löwig (1) bewirkt die Scheidung des *Rübensaftes* statt mit Kalk, den Er für schädlich hält, weil derselbe im Verein mit stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Saftes zur Melassebildung Anlaſs gebe, mit Hülfe von *Thonerdehydrat*, die nach Seinem Verfahren dargestellt, noch in feuchtem Zustande mit dem Saft angerührt und bis zum Aufwallen erhitzt wird. Hierbei scheidet sich bei 40° eine dicke schwarze Decke ab, unter welcher der Saft klar abgezogen werden kann. Er besitzt nun groſse Haltbarkeit und soll nach wochenlangem Stehen noch dasselbe Polarisationsvermögen zeigen. Zur Regeneration der benutzten Thonerde wird dieselbe mit Aetzkalk vermischt, schwach geglüht und das Glühproduct mit Salzsäure zerlegt.

O. Kohlrausch (2) findet auf Grund einer Reihe von Versuchen mit dem Löwig'schen (3) *Scheideverfahren*, daſs demselben durch die voluminöse Beschaffenheit des mit der Thonerde resultirenden Scheideschlammes nicht unerhebliche fabrikatorische Schwierigkeiten entgegenstehen.

A. Drevermann (4) bewirkt die Abscheidung des in der *Melasse* noch enthaltenen krystallinischen *Zuckers* durch Fällung desselben nach dem Vorgange von Scheibler zunächst mit Kalk und Elutiren mit Alkohol. Statt dieses Saccharats aber, wie Scheibler dieſs gethan, durch Kohlensäure zu zersetzen, bewirkt Er dessen Zerlegung durch eine Lösung von Magnesiumsulfat, wodurch unter Abscheidung von Gyps und Magnesiumoxydhydrat, welches zugleich noch die Farbstoffe der Melasse aufnimmt, der Zucker frei wird. Man hat hierbei darauf zu achten, daſs die Flüssigkeit alkalisch und sonach etwas Kalksaccharat unzersetzt bleibt, wodurch die Zuckerlösung, welche man mit Hülfe einer Filterpresse von den Niederschlägen scheidet, vor dem Verderben geschützt ist.

(1) Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie des deutschen Reichs 1878, 249. — (2) Dingl. pol. J. **228**, 350. — (3) Siehe diese Seite. — (4) Chem. Ind. 1878, 214.

V. Gayon (1) wird durch Seine Untersuchungen über die Natur der in den *Colonialzuckern* und *Melassen* enthaltenen inactiven *Glucose* zu dem Schlufs geführt, dafs dieselbe in Uebereinstimmung mit Dubrunfaut (2) als eine Mischung von links- und rechtsdrehendem Zucker anzusehen ist Des Weitern hat sich ergeben, dafs die Glucose der Melasse durch Gährung in Alkohol umzuwandeln ist, worauf dann neue Mengen von krystallisirbarem Zucker aus der Melasse abzuscheiden sind.

Nach Zenisek (3) ist der in der *Melasse* enthaltene *Zucker* zu gewinnen, wenn man die Nichtzuckerstoffe derselben durch eine verdünnte Lösung von Kieselflufssäure und Tannin in der Kälte ausfällt. Der entstehende schwarze Niederschlag wird durch eine Filterpresse von der braunen Zuckerlösung geschieden und dieselbe von etwa der Concentration des Rübensaftes im Scheidekessel weiter behandelt.

J. W. Gunning (4) glaubt die Thatsache, wonach 20 Proc. Wasser der *Melasse* 30 Proc. Zuckerbestandtheile und 50 Proc. Zucker in Lösung zu halten vermögen, durch die Annahme erklären zu können, dafs die Melasse ihre Natur der Anwesenheit von bestimmten chemischen, weder durch Krystallisation, noch durch schwächere chemische Einwirkungen zu zerstörenden Verbindungen des Zuckers mit Kali und mit einigen carbonsauren Kalisalzen verdankt.

Reinecke (5) veröffentlicht Seine Erfahrungen über das zur Ermittelung des Werthes der Knochenkohle auf die Anwendung des Stammer'schen Chromoskops sich gründende Verfahren.

Dantine (6) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des

(1) Nevole's Zeitschr. für Zuckerindustrie in Böhmen 1878, 118 — (2) JB. f. 1869, 1111. — (3) Nevole's Zeitschr. für Zuckerindustrie in Böhmen 1878, 45. — (4) Chem. Centr. 1878, 790. — (5) Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in Oesterreich-Ungarn 1878. 711. — (6) Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in Oesterreich-Ungarn 1878, 192.

dreibasisch-phosphorsauren Kalkes in der Knochenkohle. Es kommt dasselbe im Wesentlichen darauf zurück, dafs man die Kohle mit einer Salzsäure von bekannter Concentration auslaugt und durch aräometrische Untersuchung der erhaltenen Lösung auf die Menge des in Lösung gegangenen kohlensauren und dreibasisch-phosphorsauren Kalkes schliefst. Die Methode setzt voraus, dafs nur ein dreibasisches Kalkphosphat in der Kohle sich finde.

A. Klaufs (1) findet durch Controlversuche, dafs dieses Verfahren nur in einer beschränkten Anzahl von Fällen correcte Resultate ergiebt, wogegen Dantine diefs bestreitet.

J. Stollár (2) hat Versuche *über die Verwerthung der Rofskastanie zur Stärkefabrikation* angestellt und gefunden, dafs die besten Resultate erhalten werden, wenn man die zu halbfeinem Mehl zermahlenen Kastanien mit Wasser, welches 1 Proc. Natriumsulfit enthält, einteigt, nach einstündigem Stehen mit reinem Wasser anrührt und dann durch ein feines Sieb schlägt. Die gut aussehende Stärke setzt sich rasch ab. Da jedoch die Rofskastanien 12 bis 14 Proc. Dextrin enthalten und diese mit der länger suspendirten Faserstärke im ersten Waschwasser sich befinden, so empfiehlt sich, dasselbe in der Brennerei als Einmaischwasser zu verwenden. Uebrigens lassen sich auch die Rofskastanien ganz im Interesse der Brennerei verwenden; ihre Stärke geht sogar schon mit Malz und ohne Mitwirkung von Schwefelsäure die Verzuckerung ein.

In einer Abhandlung über die bei der *Stärkefabrikation* zu gewinnenden Rückstände zeigt Thenius (3), dafs durch Eindampfen des zur Einweichung des Weizens dienenden Wassers 2,09 Proc. eines Extractes in Form von hellbraunem, dem Malzextract ähnlichen Syrup gewonnen wird; es besteht derselbe zu 25 Proc. aus einem Gemisch von schwefels. und phosphors. Chloralkalien und zu $^3/_4$ aus reinem Extract. Es soll sich der-

(1) Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in Oesterreich-Ungarn 1878, 616 u. 816. — (2) Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in Oesterreich-Ungarn 1878, 667. — (3) Chemikerzeitung 1878, 150.

selbe vortrefflich zur Viehfütterung, aber auch zur Brotbereitung eignen. Selbst an Stelle von Malzextract soll dieses Product, wenn die Salze abgeschieden worden, zu hygienischen Zwecken vortheilhaft verwendet werden.

G. Sinner (1) hat auf Grund der in der Spiritusfabrikation gemachten Beobachtung, dafs durch hochgespannten Dampf 5 Proc. der *Stärke* mehr als nach dem gewöhnlichen Verfahren aufgeschlossen werden, eine Methode zur Bearbeitung von ungeschrotenem *Mais* durch gespannten Dampf zum Zweck der *Prefshefe*fabrikation ausgebildet.

M. Bachet und D. Savalle (2) führen *Stärkemehl durch Einwirkung von Kohlensäure* auf dasselbe und zwar unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur in *Dextrin* oder *Traubenzucker* über.

Zur Scheidung des *Klebers* von der *Getreidestärke* verwendet J. v. Hirsch (3) Kochsalz, dessen Lösung die Eigenschaft hat, in der Kälte schon Kleber aufzulösen. Man setzt nun der Getreidemaische nach vollendeter Zuckerbildung durch das Malz 2 bis 4 Proc. der Kleie an Kochsalz zu und füllt nun wie gewöhnlich auf den Kühler. Die Maische ist so vollkommen gegen Essigbildung geschützt und wird zugleich mehr Hefe sowie ein vorzügliches Futtermaterial gewonnen. — Man kann nun mit Rücksicht auf dieses bedeutende Lösungsvermögen des Kochsalzes für den Kleber beim Einmaischen besser in folgender Weise operiren. Man versetzt, nachdem zuvor der Proteïngehalt des Getreideschrotes ermittelt worden ist, dasselbe mit seinem 5 bis 12fachen Gewicht kalten Wassers, in welchem 3 bis 6 Proc. vom Schrotgewicht an Chlornatrium aufgelöst sind. Nach 24stündigem Stehen zieht man die klare Kleberlösung ab, während Stärkemehl, Kleberstärke und Pflanzenfaser zurückbleiben. Der Kleberlösung fügt man nun zum Zweck der *Hefebildung* eine angemessene Menge Zucker hinzu und füllt sie in

(1) Zeitschr. für Spiritusindustrie 1878. — (2) Chem. Ind. 1878, 269. — (3) Chem. Ind. 1878, 238; Dingl. pol. J. 230, 369.

fläche, Bierkühlern ähnliche Gefäfse ab, worin die Hefebildung sowohl nach der Oberfläche wie nach dem Boden hin sehr rasch eintritt. Nach dem Abzapfen der Flüssigkeit bleibt dann eine haltbare, stark treibende Oberhefe.

Durch Untersuchung über die *diastatische* Wirkung des *Malzes* auf *Stärkekleister* bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlensäure kommt M. Baswitz (1) zu folgenden Resultaten. Die zuckerbildende Kraft der Diastase wird durch die Kohlensäure unterstützt, zugleich wird mehr Zucker als bei Kohlensäure am Schlufs gebildet. Das Maximum der Zuckerbildung wird in beiden Fällen nach $2^1/_2$ bis 4 Stunden erreicht. Die Anwesenheit gespannter Kohlensäure scheint die Zuckerbildung zu beeinträchtigen und geringe Mengen von Milchsäure scheinen die unterstützende Wirkung der Kohlensäure aufzuheben. Bei der Verzuckerung selbst ist eine starke Absorption der Kohlensäure beobachtet worden.

N. Bunge (2) glaubt auf Grund Seiner Versuche über die Natur des *Rübengummi*, dieses als einen bestimmten individualisirten Körper und zwar als ein Isomeres der *Cellulose* ansehen zu müssen. Er hält dafür und diefs namentlich gestützt auf die Versuche von Feltz (3), dafs das Rübengummi durch eine eigenthümliche Gährung aus dem Zucker entstanden sei.

Ein Verfahren zur Darstellung von *Dextrin* und *Traubenzucker* enthaltenden *Mehl*präparaten ist F. Frerichs, H. Boie und H. Stromfeld (4) patentirt worden.

B. Jegel (5) zeigte durch Analyse von *Mehl*proben, welche auf verschieden harten Steinen gewonnen worden waren, dafs der sich einmischende Mühlsteinstaub von 0,02 bis 0,158 und die Asche von 0,8 bis 1,33 Proc. schwanken kann. Aufserdem

(1) Ber. 1878, 1448. — (2) Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in Oesterreich-Ungarn 1878, 40; vgl. Durin, JB. f. 1876, 947. — (3) Siehe die JB. f. 1876, 1187 angeführte Abhandlung. — (4) Chem. Ind. 1878, 122; Chem. Centr. 1878, 482. — (5) Dingl. pol. J. 228, 476.

beobachtete Er, dafs auf dem immer dunkel gefärbten Staub zuweilen eine hellblaue, fest zusammenhängende Schicht sich absetzt, die sich unter dem Mikroskop als eine aus runden Zellen bestehende chromogene Alge darstellt. Mehle, welche diese Alge enthalten, zeigen einen auffallenden groben Geschmack.

Nach den von Skalweit (1) veröffentlichten Erfahrungen des Untersuchungsamtes für Lebensmittel in Hannover kommen Verfälschungen des *Mehls* mit anorganischen Stoffen verhältnifsmäfsig selten vor. Ihm selbst sind nur drei Fälle der Art begegnet, von denen zwei auf Verfälschung mit *Gyps* (8 und 13 Proc.) und einer auf Verfälschung mit mehreren Proc. *Kochsalz* und *phosphorsauren Alkalien* zurückkommt. Als schärfste Probe auf *Alaun* im Brot empfiehlt Er die von Carter-Maffat angegebene Betupfung mit Campecheholztinctur. Zur Ermittelung etwa zugesetzten *Kupfers* ist die Einäscherung von 50 g Brot erforderlich. In der Regel aber zeigte sich das zur Untersuchung gebrachte Mehl nicht verfälscht, sondern verdorben.

Dunin v. Wassowicz (2) berichtet von dem Falle einer *Mehl*verfälschung, in welchem dasselbe zur Hälfte aus Weifsbohnenmehl bestand.

Abhandlungen über die Denaturirung des *Alkohols* bringen G. Krämer und H. Gericke (3).

M. Stumpf (4) gelangt durch Seine Untersuchungen über die *Säurebildung* in der *Kornschlempe* zu dem Resultat, dafs dieselbe in der Kälte auf einen Gehalt der Schlempe an Kugel- und Stäbchenbakterien zurückzuführen ist.

M. Mercker (5) bespricht die Darstellung der *Schlempehefe* im Anschlufs an Mittheilungen Delbrück's über diesen Gegenstand.

O. Cech (6) veröffentlicht Notizen über die russische *Methbrauerei*.

(1) Dingl. pol. J. **227**, 571. — (2) Chem. Centr. 1878, 87. — (3) Chem. Ind. 1878, 38. — (4) Dingl. pol. J. **227**, 418. — (5) Zeitschr. für Spiritusindustrie 1878, Nr. 7. — (6) Dingl. pol. J. **227**, 395.

In dem von C. Jacobsen (1) erstatteten Bericht über die Arbeiten in dem Carlsberger Brauereilaboratorium finden sich folgende Abhandlungen : I. Ueber das Verhalten der *Bierwürze* gegen polarisirtes Licht und über die während der Gährung in ihr eintretende Aenderung von J. Kjeldahl. Es kommt Derselbe zum Schlufs, dafs bei Beginn der Gährung das beobachtete Drehungsvermögen zwischen dem der Glucose und Maltose liegt und in einem späteren Stadium zwischen dem der Maltose und dem des Dextrins, so dafs der Zucker der Würze sich wahrscheinlich aus diesen drei Substanzen zusammensetzt, die vielleicht wieder eine zusammengehörige Reihe von verschiedenen Hydraten des Kohlenstoffs darstellen. II. Von Demselben zwei Abhandlungen über die Bestimmung des Extractes und des Alkohols im Bier. III. Eine Untersuchung von Rasmus Pedersen über einige Umstände, welche das Wachsthum der Unterhefe des Saccharomyces cerevisiae beeinflussen, dann von demselben Verfasser eine Untersuchung über den Einflufs der atmosphärischen Luft auf den Gährungsverlauf der Würze, und endlich noch eine Untersuchung über den Einflufs der Temperatur auf die Kohlensäurentwickelung der im Dunkeln keimenden Gerste.

Nach Beobachtungen von Paul Müller (2) über die Gährung der *Bierwürze* findet man häufig *Biere*, deren erste Gährung normal verlief, bei denen jedoch nach einigen Wochen zahlreiche *Milchsäurefermente* nachzuweisen sind. In solchem Falle bleibt das Bier gut. Eine frische Gährung zeigt eine Hefe ohne Granulation und werden zum Schlufs der Gährung die Zellen klar und glänzend, andernfalls ist die Hefe untauglich, denn es verläuft bei einer granulirten, wenig lebenskräftigen Hefe die Nachgährung unregelmäfsig. Enthält die Stellhefe das Pasteur'sche (3) Säureferment, so resultirt zwar ein klares, aber widrig schmeckendes Bier. Nicht selten bildet sich

(1) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriett. Kopenhagen 1878 (mit französischem Text). — (2) Zeitschr. für das gesammte Brauwesen 1878, 439. — (3) Siehe die JB. f. 1877, 1197 erwähnte Abhandlung.

bei Lagerbier, welches im Sommer versendet worden, Saccharomyces exiguus, welcher das Bier vorübergehend trübt, ihm aber dauernd einen schlechten Geschmack ertheilt.

R. Günsberg (1) veröffentlicht Seine Erfahrungen über die *Gährungszeit* in den Brennereien.

V. Griefsmayer (2) veröffentlicht eine Untersuchung über den *Säuregehalt* der *Biere*.

In einer zweiten Abhandlung verbreitet sich Derselbe (3) über die Verwendung des Calciumdisulfits in der *Brauerei*.

F. v. Heyden (4) bespricht die Anwendung der *Salicylsäure* in der *Brauerei;* auch A. Schlumberger (5) behandelt denselben Gegenstand.

J. Hanamann (6) untersuchte die böhmische *Bierwürze* und erörtert dabei in kritischer Weise die hierbei befolgten optisch-chemischen Methoden.

Einer längern Abhandlung von C. v. Nägeli und O. Löw (7) über die chemische Zersetzung der *Hefe* möge folgendes Resultat über die Zusammensetzung einer untergährigen *Bierhefe*, nahezu 8 Proc. Stickstoff, entnommen sein :

Cellulose mit Pflanzenschleim	37
Proteïnstoffe : a. gewöhnliches Albumin	36
b. leicht zersetzbare Proteïnstoffe	9
Peptone durch Bleiessig fällbar	2
Fett	5
Asche	7
Extractivstoff	4
	100.

Der Cellulosegehalt der Hefe ist hiernach doppelt so grofs als er seiner Zeit von Pasteur (8) gefunden wurde.

V. Griefsmayer (9) beschreibt ein für Brauerei geeignetes *Maischverfahren*.

(1) Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in Oesterreich-Ungarn 1878, 219. — (2) Dingl. pol. J. 227, 98. — (3) Industrieblätter 1878, 279. — (4) L'acide salicylique etc. Poissy 1878, 14. — (5) Daselbst. — (6) Zeitschr. für das gesammte Brauwesen 1878, 201. — (7) Ber. 1878, 1687; J. pr. Chem. [2] 17, 403. — (8) Siehe die JB. f. 1877, 1197 erwähnte Abhandlung. — (9) Zeitschr. für das gesammte Brauwesen 1878, 135.

C. Lermer (1) veröffentlicht ausführliche Mittheilungen über den *Maischprocefs*. Er kommt zum Schlufs, dafs die Ergebnisse desselben wesentlich von der Dauer und der Temperatur der Maische abhängen.

H. Hagemann und H. Witter (2) beschreiben ein Verfahren, wonach aus 50 kg Maische nicht wie bisher nur 3 bis $4^1/_2$ kg Prefshefe, sondern 9 bis 10 kg derselben zu gewinnen sein sollen.

Eine Reihe von *Bieranalysen* sind von Hilger (3), Fr. Elsner (4), Skalweit (5) und E. Geifsler (6) ausgeführt worden.

A. Vogel (7) und Skalweit (8) bringen Abhandlungen über die Bestimmung der *Phosphorsäure* im *Bier*.

N. Wilson (9) findet, dafs die Bestimmung des *Calciumsulfats* im *Bier* nach dem gewöhnlichen Verfahren nicht auszuführen ist, weil die Anwesenheit der organischen Substanzen die Fällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum verhindert.

Nach einer Untersuchung von W. Weyl (10) führt das Pasteur'sche Verfahren (11) zur Bestimmung des *Glycerins* im *Bier* mittelst Aetheralkohol zu ungenauen Resultaten, weil einmal den bei der Eindampfung resultirenden erheblichen Extractmassen das Glycerin nicht vollständig zu entziehen ist, weil aufserdem auch anderweite Substanzen hierbei in Lösung gehen, welche das zur Wägung gebrachte Glycerin verunreinigen; endlich erheischt der langsam zu führende Verdampfungsprocefs sowie auch die schliefsliche Trocknung des Glycerins im Vacuum einen für technische Analysen sehr erheblichen Zeitaufwand.

(1) Zeitschr. für das gesammte Brauwesen 1878, 297. — (2) Dingl. pol. J. **230**, 369. — (3) Zeitschr. für das gesammte Brauwesen 1878, 163. — (4) Ebendaselbst, 219. — (5) „Wider die Nahrungsfälscher“ 1878, 89. — (6) Ein Beitrag zur Frage der Fälschung der Lebensmittel 1878, 12. — (7) Zeitschr. für das gesammte Brauwesen 1878, 325. — (8) Skalweit, JB. d. Untersuchungsamtes für Lebensmittel, Hannover 1878, 23. — (9) Chem. News **38**, 197. — (10) Verhandlungen d. Vereins zur Beförderung d. Gewerbefleifses 1878, 74; Dingl. pol. J. **228**, 191. — (11) Siehe die JB. f. 1877, 1197 erwähnte Abhandlung.

V. Griefsmayer (1) empfiehlt ein Verfahren zur Bestimmung des *Glycerins* im *Bier*, bei welchem man das Hopfenharz zunächst durch Schütteln mit Petroleumäther entzieht, dem Rückstand wird dann mit Hülfe von Aetheralkohol in gewöhnlicher Weise das Glycerin entzogen. — Derselbe (2) verbreitet sich über den *Chlornatrium*gehalt der *englischen Biere*.

A. O. Korschelt (3) bringt eine längere Abhandlung über das japanische *Reisbier*.

G. Kühnemann (4) findet bei Seiner Untersuchung über die flüchtigen und nichtflüchtigen Bestandtheile des *Hopfens*, dafs das im Wasserdampf aus dem Hopfen zu verflüchtigende *Hopfenöl* aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoff mit sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen besteht. War der Hopfen geschwefelt worden, so entwickelt das Hopfenöl daraus mit Phosphorsäure Schwefelwasserstoff. Die nichtflüchtigen Hopfenbestandtheile sollen hauptsächlich aus Kohlehydrat, verschiedenen Harzen, einem öligen, bei niederer Temperatur erstarrenden Kohlenwasserstoff, einem *Gerbstoff*, stickstoffhaltigen Körpern und unorganischen Salzen bestehen.

A. Breithaupt (5) hat ein Verfahren zum Aufbewahren des *Hopfens* ausgebildet, welches im Wesentlichen auf die vorherige Abscheidung des *Hopfenöles* zurückkommt. Dasselbe soll dann mit dem Hopfen bei dem Brauprocefs zur Verwendung kommen.

C. Etti (6) hat die Gährung der Bitterstoffe der *Hopfenzapfen* zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht, woraus unter Anderm hervorgeht, dafs das *Hopfenharz* eine von dem Hopfenbitter wesentlich verschiedene Substanz ist.

O. Cech (7) veröffentlicht die Resultate einer Arbeit über die Verwendbarkeit des kroatischen wilden *Hopfens* zur Bierbrauerei.

(1) Ber. 1878, 292. — (2) Dingl. pol. J. **229**, 444. — (3) Dingl. pol. J. **230**, 76. — (4) Chem. Centr. 1878, 578. — (5) Chem. Centr. 1878, 286. — (6) Ber. 1878, 1466. — (7) Allgemeine Hopfenzeitung 1878, 497.

C. Neubauer (1) bringt unter Berücksichtigung des Gesetzentwurfes betreffend den Verkehr mit *Nahrungsmitteln* eine Abhandlung über die *Wein*behandlung in hygienischer Hinsicht.

A. Gautier (2) wird durch Seine Untersuchungen über „umgeschlagenen *Wein*" zu dem Resultat geführt, dafs bei dieser Krankheit des Weins der Alkoholgehalt sich nicht wesentlich vermindert, wogegen Gerbstoff, Farbstoff und Weinstein verändert werden oder völlig verschwinden. Solche Weine enthalten erhebliche Mengen Essigsäure und Milchsäure. Die Krankheit wird hervorgerufen durch einen dem Pasteur'schen Filaments de la tourne sehr ähnlichen Parasiten, der im Absatz der Flaschen in grofser Menge, aus dünnen, biegsamen Fäden bestehend, zu beobachten ist.

A. Schlumberger (3) macht Mittheilung über die Conservirung von Most und *Wein* durch Salicylsäure.

Th. Peneau (4) glaubt die Säure der von Ihm untersuchten *Weine* nicht auf den Weinstein allein, sondern auch auf flüchtige Säuren, insbesondere Essigsäure, zurückführen zu müssen. Der Glycerin- und Bernsteinsäuregehalt der Weine soll sich hauptsächlich nach dem stattgefundenen Verlauf der Gährung richten.

M. Buchner (5) findet durch Seine Untersuchungen über etwaige Beziehungen des *Weinstein*gehaltes der *Weine* zu deren *Aschen*gehalt, dafs nur bei den südlichen Weinen eine bestimmte Beziehung in dieser Richtung vorliegt. Er beobachtete hierbei zugleich, dafs durch eine zu weitgehende Temperaturerniedrigung dem Wein ein bedeutender, für dessen Geschmack wesentlicher Theil entzogen wird. Namentlich ist es Weinstein, der in grofsen Mengen sich abscheidet und später nicht wieder in Lösung geht, daher auch ein niedriger Weinsteingehalt nicht auf Wasserzusatz schliefsen läfst.

(1) Chem. Centr. 1878, 786. — (2) Dingl. pol. J. **230**, 91. — (3) A. Schlumberger, L'acide salicylique etc. Poissy 1878, S. 42 bis 57. — (4) Chem. News **39**, 158. — (5) Dingl. pol. J. **229**, 167.

R. Kayser (1) findet, dafs in allen von Ihm untersuchten Proben deutscher und französischer *Weifs-* und *Rothweine* der Gehalt an Asche zu dem an Extract sich fast genau wie 1 : 10 verhält; eine Thatsache, die da, wo es sich um die Feststellung etwaiger Verfälschungen handelt, von grofser Wichtigkeit sein kann.

Bezüglich der Kelterung des *Rothweines* bemerkt C. Nefsler (2), dafs um den Farbstoff völlig zu lösen die Gährung am zweckmäfsigsten bei 15 bis 18° zuführen und darauf zu achten sei, dafs die Trester stets in der Flüssigkeit untertauchen; insbesondere aber ist, um Essigbildung zu verhüten, die Luft fern zu halten.

F. Kerneler (3) veröffentlicht Seine Beobachtungen über *Rothwein*bereitung.

J. Nefsler (4) findet, dafs die zur Erkennung fremder *Farbstoffe* im *Rothwein* bisher vorgeschlagenen Methoden gänzlich ungenügend sind.

Zur Herstellung des *Oenolins* als Mittel zum Färben feiner Weine versetzt Varenne (5) Weinhefe von rothen Trauben mit Kalkbrei, filtrirt die Masse, rührt dann den noch feuchten grauschwarzen Rückstand mit 95procentigem Alkohol an, neutralisirt mit Schwefelsäure, scheidet durch Filtration von dem gebildeten Gyps, dampft nun die dunkelrothe alkoholische Oenolinlösung zur Trockne ein und verwendet den Rückstand als Farbstoff.

Erdmann (6) theilt Beobachtungen über die Veränderlichkeit des Rothweinfarbstoffes mit.

C. Nefsler (7) erörtert die Frage der Anwendbarkeit von Cementfässern zum Gähren des *Mostes*.

A. Blankenhorn (8) glaubt, dafs auch bei uns für weniger feine *Weine* das in Italien gebräuchliche sogenannte Lüften des

(1) Mittheilungen d. Gewerbemuseums in Nürnberg 1878, 65. — (2) Dingl. pol. J. **230**, 286. — (3) Dingl. pol. J. **229**, 399. — (4) Dingl. pol. J. **228**, 384. — (5) Chem. Centr. 1878, 184. — (6) Ber. 1878, 1870. — (7) Dingl. pol. J. **230**, 286. — (8) Dingl. pol. J. **230**, 286.

Mostes, namentlich im Anfang während des Verlaufes der Gährung von Vortheil sei, weil dadurch der *Eiweifsgehalt* solcher Weine, die von stickstoffreichen Trauben stammen, vermindert und der Wein weniger zu Krankheiten geneigt werde.

E. v. Bibra (1) empfiehlt, neue Fässer statt sie wie bisher durch vorübergehendes Füllen mit gewöhnlichem *Wein* weingrün zu machen, diefs durch eine Füllung mit einer verdünnten Sodalösung zu bewirken. Nach 10 bis 12 Tagen soll das Fafs entleert und mit Wasser ausgespült, hinlänglich von Extractivstoffen frei sein, um zur Aufnahme feinerer Weine sich zu eignen.

C. Krauch (2) giebt in einer Untersuchung über die *Surrogate* im gemahlenen *Kaffee* an, dafs man neben der mikroskopischen, sehr zweckmäfsigen Prüfung für Cichorien namentlich durch den Zuckergehalt der Waare die Verfälschungen feststellen könne. Man kocht zu dem Ende dieselbe mit Wasser aus und behandelt den zur Trockne gebrachten Auszug mit 90 procentigem Alkohol. Der letztere wird verdampft und der Zucker daraus durch Wasser aufgenommen. Auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure läfst sich der Stärkegehalt (gebrannter Roggen) von verfälschtem Kaffee mittelst Ueberführung in Zucker erkennen. In einer Tabelle sind die Ergebnisse der Untersuchung verschiedener Kaffeesorten zusammengestellt.

J. M. Eder (3) veröffentlicht die Resultate Seiner Untersuchung über die Bestimmung des *Gerbstoffes* unter besonderer Berücksichtigung des Gerbstoffgehaltes von *Thee*.

J. Bertram (4) veröffentlicht die Resultate einer Reihe von Analysen getrockneter *Früchte*.

Heizung und Beleuchtung.

W. Weyl (5) macht in einer Abhandlung „zur Kritik der Werthbestimmung von *Brennstoffen*" auf die Unzulänglichkeit

(1) Chem. Centr. 1878, 282. — (2) Ber. 1878, 277. — (3) Dingl. pol. J. 229, 81. — (4) Dingl. pol. J. 228, 190. — (5) Chem. Ind. 1878. 48.

der bisher hierzu befolgten Methoden aufmerksam und macht Vorschläge zu einem neuen Bestimmungsmodus.

Derselbe (1) erörtert in einem Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Wärmetechnik im Jahre 1877 die Bedingungen, unter denen der Verbrennungsprocefs bei den verschiedenen technischen Operationen sich vollzieht.

A. Mees (2) bringt eine längere Abhandlung über den Bildungsprocefs *leuchtender Flammen*.

Zur *Vermehrung der Gasmenge bei der Leuchtgaserzeugung* verbindet H. Adams (3) je zwei nebeneinander liegende Retorten derart miteinander, dafs, wenn beispielsweise die zweite schon während 2 Stunden in Betrieb steht, dieselbe von dem Gas und Theerdampf der ersten, gerade neu beschickten durchströmt wird und zwar unter Mitwirkung von eintropfendem Petroleum und einem die Retorten durchziehenden Dampfstrom. Nach Verlauf von wieder 2 Stunden wird die Retorte II entleert, neu beschickt und functionirt jetzt die Retorte I wie vorher die Retorte II. Es soll sich hiernach weder Theer noch Ammoniakwasser bilden und 1 kg Kohle statt 300 l 600 l Gas liefern.

Die Reinigung des Leuchtgases bewirken W. Wallace und F. Claus (4) mit Hülfe des bei der Gasfabrikation gewonnenen Ammoniaks; doch wird dasselbe, um dem Gas sämmtliche Kohlensäure und wenigstens auch $^4/_5$ seines Schwefelwasserstoffs zu entziehen, wiederholt mit Kalk aus diesen Verbindungen wieder frei gemacht. Das gewonnene Schwefelammonium wird aufserdem auch zur Beseitigung des Schwefelkohlenstoffs benutzt. Ein anderer Theil dient zur Herstellung von *Ammoniumsulfat*, wobei der frei werdende Schwefelwasserstoff im Interesse der Schwefelsäurefabrikation Verwendung findet.

Zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffs aus dem *Leucht-*

(1) Zeitschr. des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleifses 1878, 273. — (2) Arch. néerland. **13**, 418. — (3) Rev. industr. 1878, 360. — (4) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 57, 286.

gas verwenden Wallace und Claus (1) außerdem auch Lösung von Kalium- und Natriumsulfid.

Zur *Verwerthung des bei der Reinigung von Leuchtgas benutzten Eisenoxydhydrats* unterwirft P. Spence (2) dasselbe zunächst einer Auswaschung mit Wasser und entzieht ihm so die Ammoniakverbindungen. Nach nun erfolgter Trocknung der Masse wird dieselbe mit trockenem Kalkhydrat und zwar mit der Hälfte ihres Gewichtes an Oxyd innig gemischt und diese Mischung mit höchstens 70° warmem Wasser ausgelaugt. Aus der erhaltenen Lösung fällt dann durch Eisenchlorid Berlinerblau. Die bei der Auslaugung mit Kalk zurückbleibende eisenoxydhaltige Masse wird dann in demselben Behälter zum Sieden erhitzt und aus der entstehenden Calciumpolysulfidlösung mit Salzsäure Schwefel ausgefällt. Das nun gänzlich erschöpfte Eisenoxyd wird von Neuem dem Gasreinigungsprocefs zugeführt.

Zur Befreiung des *Leuchtgases* von *Schwefelkohlenstoff* läfst J. v. Quaglio (3) das Leuchtgas durch erwärmte Röhren strömen, welche man mit Thonkugeln, die mit Platin- oder Iridiumchlorid getränkt sind, gefüllt hat. Ist die Wirksamkeit der Metalle erschöpft, so erreichen sie dieselbe wieder durch Ausglühen in einem Luftstrom. Es soll sich bei diesem Reinigungsprocefs der Schwefel des Schwefelkohlenstoffs mit dem Wasserstoff verbinden.

J. Hammond (4) reinigt das *Leuchtgas* durch Einleiten von Ammoniak und Dampf in die Hydraulik. Ersteres ist durch Destillation der rohen Ammoniakflüssigkeit über Kalk gewonnen und somit frei von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

W. Marriott (5) entzieht dem *Leuchtgas* den Schwefelwasserstoff durch Behandlung desselben mit alkalischer Polysulfidlösung.

Zur Reinigung des *Leuchtgases* von *Schwefelwasserstoff* leiten J. Clark und W. Clark (6) das Gas, nachdem es zuvor von

(1) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 57, 286. — (2) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 372. — (3) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 378. — (4) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 378. — (5) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 275. — (6) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 167.

Schwefelwasserstoff befreit worden war, durch ein System von eisernen, auf 260° erhitzten Schlangenröhren. Hierbei setzt sich der Schwefelkohlenstoff mit dem vorhandenen Wasserstoff zu Kohlenwasserstoff und Schwefelwasserstoff um, welch letzterer dem Gemisch dann durch Eisenoxyd entzogen wird.

Ch. Friedel und J. M. Crafts (1) erzielen durch Einwirkung von *Aluminiumchlorid* auf *Petroleum* bei erhöhter Temperatur unter gleichzeitiger Mitwirkung von Zink-, Eisen- oder Bleioxyd und Luft eine Zersetzung desselben in *Gas*, leichte *Oele* und schwere paraffinhaltige. Enthält das Petroleum oder ein beliebiger dem Procefs unterworfener Kohlenwasserstoff Schwefel, so wird derselbe durch diefs Verfahren entfernt. *Naphtalin* zersetzt man durch diesen Procefs in *Benzol* und *Toluol* und andere kohlenstoffreichere Producte. Benzol kann danach mit Cyan zum Zweck der Benzoësäuredarstellung verbunden werden. An Stelle des Aluminiumchlorids lassen sich auch Eisen- und Zinkchlorid verwenden; sie sollen in Mengen von 5 bis 20 Proc. des Kohlenwasserstoffs angewandt werden.

C. Heufsermann (2) bespricht die von Amerika aus in den Handel gebrachten verschiedenen *Petroleumbenzine*.

K. Lissenko (3) veröffentlicht die Resultate Seiner Untersuchungen über das russische und amerikanische *Kerosin*. Danach besitzt das kaukasische Kerosin ein sehr viel höheres spec. Gewicht als das amerikanische und ist nicht in gewöhnlichen Petroleumlampen zu brennen.

K. Schliephacke (4) findet, dafs nur solche *Paraffin*massen, welche längere Zeit der Einwirkung von Luft ausgesetzt gewesen sind, durch Filtriren über Knochenkohle zu entfärben sind.

L. Grotowsky (5) macht Mittheilungen über die chemische Zusammensetzung des käuflichen *Paraffins*.

(1) Chem. Ind. 1878, 411. — (2) Dingl. pol. J. **227**, 477. — (3) Dingl. pol. J. **227**, 78. — (4) Zeitschr. für die Paraffin- und Mineralölindustrie 1878, 50. — (5) Zeitschr. für die Paraffin- und Mineralölindustrie 1878, 12.

Frankland und Thorne (1) haben gelegentlich Ihrer Untersuchungen über die *Leuchtkraft des Benzols* gefunden, dafs dieselbe wesentlich von der Natur des beigemischten nichtleuchtenden Gases abhängt, denn es liefert dieselbe Menge Benzol, mit Kohlenoxyd verdünnt und verbrannt, 5,5 Proc. mehr Licht, als wenn es mit dem gleichen Volumen Wasserstoff, und 32,6 bis 34,7 Proc. mehr Licht, wenn es mit demselben Volumen Grubengas verdünnt worden ist. Die Verfasser führen diesen wechselnden Lichteffect der verschiedenen Gasgemische auf die ihnen entsprechenden verschiedenen Verbrennungstemperaturen zurück.

L. Cailletet (2) hat durch Untersuchung der Verbrennungsproducte der Feuerung eines *Schweifsofens* festgestellt, dafs inmitten der leuchtenden Flamme neben 13,15 Proc. Sauerstoff, 3,31 Proc. Kohlenoxyd, 1,04 Proc. Kohlensäure und dem Stickstoff noch eine erhebliche Menge fein vertheilten Kohlenstoffs sich findet und dafs in demselben Gasgemisch, nachdem es vom Schweifsofen aus noch einen Dampfkessel bestrichen hatte, immer noch keine vollständige Verbrennung eingetreten war, denn es enthielt neben 7,65 Proc. Sauerstoff und 7,42 Proc. Kohlensäure noch 3,21 Proc. Kohlenoxyd mit dem Stickstoff. Er theilt dann noch Versuche zur weiteren Ausnutzung und vollkommenen Verbrennung dieses Gasgemisches mit.

Nach H. Long (3) wird Wasserdampf bei seiner Einwirkung auf glühende *Holzkohlen* unter Bildung von *Wasserstoff* und *Kohlensäure* zersetzt. Die letztere wird dann des Weitern durch die glühenden Kohlen zu Kohlenoxyd reducirt, wogegen dieses, wenn überschüssiger Wasserdampf vorhanden, von Neuem wieder unter Wasserstoffbildung zu Kohlensäure oxydirt wird. In der Regel vollziehen sich beim reducirenden Verbrennungsprocefs alle drei Reactionen gleichzeitig.

Ueber die Selbstentzündung der *Steinkohle* ist in der unten gegebenen Quelle (4) ein ausführlicher Bericht enthalten.

(1) Chem. News **37**, 86. — (2) Chem. Ind. 1878, 60. — (3) Ber. 1878, 1464; Chem. Centr. 1878, 609. — (4) Zeitschr. für Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1877, **25**, 298; Chem. Centr. 1878, 521.

Ueber die Abhängigkeit des Auftretens schlagender Wetter in Steinkohlengruben von Veränderungen des Luftdruckes macht Nasse (1) Mittheilung.

Berthelot (2) erörtert die in den *Steinkohlengruben* durch den Staub verursachten Explosionen.

T. Münter (3) berichtet über *Verdampfungsversuche* mit verschiedenen Kohlensorten.

F. Liegel (4) liefs sich ein *Feuerungssystem*, welches im Wesentlichen auf die Anwendung eines *Schlitzgenerators* zurückkommt, patentiren.

Fette, Harze, Theerproducte.

W. Thomson (5) unterwirft zum Zweck der Prüfung eines Gemisches von *Fetten* und *mineralischen Oelen* dasselbe einer Verseifung in alkoholischer Natronlauge und entzieht dann der Seife die etwa darin vorhandenen Mineralöle mit Petroleumäther. Die erhaltene Lösung giebt dann nach der Verjagung des Petroleumäthers unmittelbar das Gewicht dieser Oele.

Zur *Bestimmung der Säure in Oelen* soll man nach E. Geifsler (6) das zu untersuchende Oel unter Zusatz eines Tropfens alkoholischer Rosolsäurelösung in der zwei- bis dreifachen Menge Aether lösen und mit alkoholischer Kalilauge titriren. Im Momente der Neutralisation der Säure wird bei weiterem Alkalizusatz die Flüssigkeit intensiv roth, bleibt aber klar.

S. Macadam (7) macht, auf besondere Versuche gestützt, darauf aufmerksam, dafs die *fetten Oele* Blei aufzulösen im Stande

(1) Zeitschr. für Berg-, Hütten- u. Salinenwesen **26**, 267; eine ausführl. Besprechung des gleichen Gegenstandes findet sich in Dingl. pol. J. **227**, 62. — (2) Monit. scientif. [3] **8**, 910. — (3) Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1878, 1. — (4) Chem. Ind. 1878, 62. — (5) Chem. Ind. 1878, 375; Chem. News **38**, 167. — (6) Dingl. pol. J. **227**, 92. — (7) Pharm. J. Trans. [3] **8**, 463.

sind und zwar bei längerer Berührung in erheblicher Menge. Aehnlich erhalten dieselben sich gegen Zink; Zinn, Kupfer und Eisen sind jedoch fast ohne Wirkung auf die Oele. Die bleihaltigen Oele sind natürlich zum Brennen untauglich.

Nach einem Bericht von Pfaff (1) kommt neuerdings von der Westküste Afrikas als Ersatz des *Palmöls* die *Sheabutter* in grofser Menge in den Handel. Es stellt dieselbe in rohem Zustand eine klebrige, butterartige, graue Fettmasse von terpentinähnlichem Geruch dar. Sie enthält $3^1/_2$ Proc. einer besonderen Wachsart und besteht im Uebrigen, abgesehen von Schmutz und Wasser, aus dem Glycerid der Stearin- und Oelsäure und zwar im Verhältnifs von 7 : 3, daher dasselbe zur Stearinsäurefabrikation sich eignen könnte.

Zur Verseifung der *Fette* durch Schwefelsäure ist von Fremy 1834 bereits ein Verfahren angegeben worden, welches jedoch, weil die abgeschiedenen Fette sich hierbei schwärzen, zu deren Entfärbung eine Destillation erheischt. Um nun diese zu umgehen, schlägt Fremy (2) vor, die zur Verwendung kommenden Fette vorher sorgfältigst zu reinigen und die Schwefelsäure langsam und mäfsig einwirken zu lassen. Bekanntlich zerfällt hierbei das Fett, wie gleichfalls Fremy gezeigt, in Glycerinschwefelsäure und Fettsäure-Schwefelsäure, die beide durch kochendes Wasser in Glycerin, Schwefelsäure und Fettsäure sich spalten.

Die neuerdings in den Handel kommende *Petroleumseife* besteht nach A. Livache (3) aus einem Gemisch von Petroleum, Seife und Carnaubawachs. Diefs Gemisch besitzt die Eigenschaft, in Wasser sich vollkommen zu lösen; wahrscheinlich wirkt hier der bei der Verseifung des Carnaubawachses frei werdende Melissylalkohol als Lösungs- oder doch als Emustionsmittel.

Zur Färbung von *Gummiwaaren* verwendet E. Turpin (4)

(1) Industrieblätter 1878, Nr. 11. — (2) Chem. Ind. 1878, 388. — (3) Chem. Ind. 1878, 389. — (4) Compt. rend. 85, 1144.

an Stelle der vielfach giftigen unorganischen Farbstoffe Eosin- und Fluoresceïnlacke.

Zur Unterscheidung natürlichen *Bernsteins* von künstlichem und anderen ihm ähnlichen Substanzen, wie *Copal*, werden in der unten gegebenen Quelle (1) eine Reihe von Merkmalen angeführt.

Ueber die Bereitung von Copalfirniſs, die Zusammensetzung des *Copals* und seine Veränderung beim Schmelzen sind von H. Schwarz (2) Untersuchungen angestellt und deren Resultate in der unten stehenden Quelle veröffentlicht worden.

Die bei der Destillation von *Rohbenzin* unter 80° übergehenden Producte scheiden sich nach der Untersuchung von C. Vincent und de Lachanalle (3) beim Vermischen mit Wasser in einen hauptsächlich aus Schwefelkohlenstoff bestehenden Theil, der schwerer und einen solchen, der leichter ist als Wasser. Dieser letztere liefert bei abermaliger Destillation unterhalb 75° noch Schwefelkohlenstoff, von 75 bis 83° dagegen ein Product, welches die Experimentatoren als ein Gemisch von *Cyanmethyl* und Aethylalkohol (?) glauben charakterisiren zu müssen. Ersteres soll nach diesen Versuchen sich im Rohbenzin in so erheblichen Mengen finden, daſs dessen technische Verwerthung in Aussicht genommen werden könnte.

G. Thenius (4) hat durch Destillation groſser Mengen von *Holztheer* in geringen Mengen eine Reihe unter 80° siedender Kohlenwasserstoffe abgeschieden, denen bei 80° auch das *Benzol* sich anschlieſst. Sie sollen alle wie dieses Nitroamidoproducte und selbst Farbstoff liefern.

In der unten gegebenen Quelle (5) werden die bisher zur Reindarstellung von *Phenol* befolgten Methoden besprochen.

Zur *Geschichte der Anilinfabrikation* macht C. Häussermann (6) Mittheilung.

(1) Chem. News **37**, 31. — (2) Dingl. pol. J. **227**, 374. — (3) Compt. rend. **86**, 340. — (4) Dingl. pol. J. **227**, 578. — (5) Chem. News **37**, 105. — (6) Dingl. pol. J. **228**, 179.

Statistische Angaben über *Anthracenproduction* macht Dehagrin (1) im Monit. de la teinture.

O. Krug (2) fand bei Seinen Versuchen über die Verwendung von *Kalk* bei der Destillation von *Theer*, daſs hierbei kreosotärmere Oele überdestilliren. Die Ausbeute an Oel und Paraffinmassen wird, wenn der Kalkzusatz eine gewisse Grenze nicht überschreitet, nicht beeinfluſst.

Die Darstellung der zur Farbstofffabrikation verwandten Rohproducte aus *Steinkohlentheer* wird in einer Reihe von Abhandlungen von J. Marcell (3) ausführlich behandelt.

C. Liebermann und O. Burg (4) haben beobachtet, daſs der Dampf des *Braunkohlentheers* beim Durchströmen einer glühenden, mit porösen Körpern durchfüllten Röhre unter reichlicher Gasbildung (56 bis 63 Proc.) in ein dem Steinkohlentheer ähnliches Gemisch übergeht; es enthält dasselbe ähnlich diesem circa 4 Proc. *Benzol* und *Toluol* und 0,9 Proc. *Rohanthracen*. Die stärkste Gasbildung bewirkten leere, die schwächste mit Holzkohlen gefüllte glühende Röhren. Leitet man diese Oele nochmals, oder auch von vornherein Steinkohlentheer durch ein glühendes Rohr, so erleiden dieselben einen bei Weitem geringeren Gewichtsverlust; man gewinnt 77 bis 90 Proc. derselben wieder. Petroleum und Vulkanöl einer ähnlichen Behandlung unterworfen liefern viel Gas und Benzol, aber kein Anthracen.

Auch M. Salzmann und H. Wichelhaus (5) haben gleichzeitig denselben Gegenstand bearbeitet und ebenfalls beobachtet, daſs wenn man nach einer Angabe von Lissenko glühende Holzkohlen zur Zersetzung des Braunkohlentheeröls verwendet, 4 Proc. eines unter 120° siedenden, *Nitrobenzol* liefernden Oels entstehen.

Dieselben (6) finden in dem Verlaufe Ihrer Untersuchungen über die Herstellung des *Benzols* aus *Braunkohlentheer*, daſs

(1) Chem. Ind. 1878, 98. — (2) Zeitschr. für Paraffin-Mineralöl-Braunkohlenindustrie 1878, 32. — (3) Chem. News 38, 34 und 259; auch Industrieblätter Nr. 20. — (4) Ber. 1878, 723. — (5) Ber. 1878, 802. — (6) Chem. Ind. 1878, 278.

dieselbe stets unter Kohlenstoffabscheidung erfolgt und dafs eine Wasserstoffentziehung, wie sie durch Beimischung von Sauerstoff zu den glühende Röhren durchströmenden Oeldämpfen erzielt werden kann, eine wesentliche Aenderung im Resultat dieser Zersetzung nicht zu erreichen zu sein scheint. Sie geben schliefslich eine tabellarische Uebersicht der nach verschiedenen Arbeitsweisen von ihnen gewonnenen Resultate.

Im Anschlufs an die Arbeiten von Liebermann und Burg und Salzmann und Wichelhaus über die Zersetzung des *Braunkohlentheers* und *Petroleums* u. s. w. durch Ueberhitzen giebt Letny (1) die Resultate Seiner im Februar 1877 über denselben Gegenstand ausgeführten Untersuchungen, die gleichfalls lehren, dafs die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, insbesondere Petroleumrückstände von Baku (Siedepunkt 270°), beim mehrmaligen Durchleiten ihrer Dämpfe durch eine glühende, mit Holzkohlen gefüllte, 7 Fufs lange und 1 Fufs weite Retorte 40 Proc. eines Theeres vom spec. Gewicht 1,207 liefern. Derselbe ergab bei der Destillation 2,3 Proc. Wasser, 4,6 Proc. *Benzol*, 5,2 Proc. *Toluol* und seine Homologe, 35,4 Proc. *Naphtalin* und unverändertes Petroleum. In dem über 340° siedenden Rest endlich wurden neben Petroleum noch erhebliche Mengen von *Phenanthren* und *Anthracen* nachgewiesen. Noch vollkommener gestaltete sich die Zersetzung bei Anwendung enger Zersetzungsröhren. Auch die Destillationsproducte des natürlichen Asphaltes und der harzigen Schiefer gehen unter denselben Bedingungen die gleiche Zersetzung ein. A. Atterberg (2) endlich unterwarf *Fichtenholztheer, das schwere Theeröl der schwedischen Holzölfabriken*, ebenfalls der Einwirkung glühender Coaks in eisernen Röhren und erhielt bei beginnender Rothgluth dieselben Producte, wie sie unter diesen Umständen aus dem Braunkohlentheer und Petroleum resultiren. Sie enthielten neben Benzol, Toluol und Phenol 0,3 Proc. Anthracen. Bei hellrothglühenden

(1) Ber. 1878, 1210; vgl. die vorhergehende Seite. — (2) Chem. Ind. 1878, 238; Ber. 1878, 1222.

Coaks enthielt der Theer relativ mehr Benzol und Naphtalin, aber wenig Phenol.

Pflanzen- und Thierfaser; Färberei.

C. Beyrich (1) bewirkt die *Bleichung* der *vegetabilischen Faser* unter gleichzeitiger Anwendung von Chlorkalk und Oxalsäure und zwar ohne die Waare vorher mit Alkalien behandelt zu haben; nach 5 bis 6 stündiger Einwirkung des 18 bis 20° warmen Bleichbades wird die Waare gewässert und unter Umständen mit schwacher Schwefelsäure und schliefslich mit Soda und Wasser behandelt. Es soll diefs Bleichbad energischer als der in gewöhnlicher Weise angewandte Chlorkalk wirken und doch die Faser nicht zerstören.

Magner (2) sucht der *Pflanzenfaser* seideähnliches Ansehen zu geben und behandelt sie zu dem Zweck, die stärkemehlartigen Stoffe zu entfernen, mit Salpeterschwefelsäure, dann mit Wasserstoffsuperoxyd, hierauf mit Chlor und endlich mit einer Lösung von Seide oder Federn in Ammoniak oder Essigsäure. Nach der Trocknung in der Luftleere bei 60° soll die Faser, mit Seifenlösung und Zinnchlorid gekocht, befähigt sein, Anilin- oder Alizarinfarben direct aufzunehmen.

A. Plantrou (3) verwendet zum *Carbonisiren Natron-Wasserglas*, welches die in einem Gewebe enthaltenen Strohtheilchen und Stacheln mit Kieselsäure inkrustirt und sie dadurch so brüchig macht, dafs sie sich bei der Schlufsoperation, dem sogen. Ausstäuben, leicht aus dem Gewebe abscheiden lassen, wogegen die vorhandenen vegetabilischen Fasern, Baumwolle, Leinen u. s. w., durch diefs Mittel nicht geschädigt werden sollen.

(1) Deutsche Industriezeitung 1878, 891. — (2) Bull. soc. chim. [2] 29, 382. — (3) Ber. 1878, 527; Chem. Ind. 1878, 129.

Nach Delong (1) soll der Angriff des Chloraluminiums auf die *Pflanzenfaser* beim Carbonisationsprocefs ein graduell fortschreitender sein, so dafs die Möglichkeit der Scheidung anderer vegetabilischer Substanzen auch von der Baumwolle auf diesem Wege nicht ausgeschlossen ist.

Gaudchaux-Picard (2) verwendet zum *Carbonisiren* gasförmige Salzsäure.

B. Jaques und P. A. Sauval (3) wollen *Eisenbahnschwellen* und andere *Hölzer* durch Tränkung mit einer Seifenlösung und nachherige Behandlung derselben mit Kalksalzen, wobei die einzelnen Fasern mit unlöslicher Kalkseife sich umhüllen, conserviren.

van Baerle (4) verwendet mit bestem Erfolg Schwefelnatrium-Wasserglas in der *Papierfabrikation*. Er erzielt damit eine völlige Lösung der Pflanzenfette und Gerbsäure der zum Papierstoff verwandten Faser, ohne diese selbst in solchem Mafs zu schwächen, wie diefs bei der Behandlung mit Natronlauge geschieht. Sogar aus Juteabfällen läfst sich mit Hülfe dieses Präparates ein sehr weifses und an Haltbarkeit dem besten Hanfpapier nicht nachstehendes Product erzielen.

C. Wurster (5) beschreibt die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Stärke im *Papier* und zur Bestimmung der in demselben enthaltenen Farbstoffmengen.

In einer dritten Arbeit (6) erörtert Er die Verfahrungsweisen zur Bestimmung der Mineralsubstanzen im *Papier*.

A. Tedesco und Wurster (7), die das Leimen des *Papiers* von verschiedenen Gesichtspunkten aus zu erklären suchen, setzen ihre Arbeit, über die im vorigen Jahre (8) schon berichtet wurde, fort.

(1) Musterzeitung 1877, 354. — (2) Bull. soc. chim. [2] **29**, 335. — (3) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 305. — (4) Industrieblätter 1878, 357. — (5) Dingl. pol. J. **229**, 589 und **228**, 168. — (6) Dingl. pol. J. **227**, 172. — (7) Dingl. pol. J. **226**, 600 und **227**, 267. — (8) JB. f. 1877, 1224.

Ueber das *Celluloïd* (1) sind im Laufe dieses Jahres eine Reihe von Abhandlungen erschienen, unter denen wir auf diejenigen von Reuleaux (2) und Wagener (3) hinweisen.

Lenk (4) stellt ein sogenanntes *Bleistiftfixirpapier* dadurch her, daſs Er gewöhnliches Zeichenpapier mit der alkoholischen Lösung gebleichten Colophoniums tränkt und den Alkohol verdunstet. Solches Papier nimmt Bleistiftzüge leicht an und fixirt sie dauernd nach kurzem Erwärmen auf einer Ofenplatte.

F. V. Kallab (5) behandelt die zu bleichende *Thierfaser* zunächstin einem Bad, welches fein gemahlenen Indigo enthält, dann mit einer Lösung von Natriumhydrosulfit, wodurch der Indigo löslich wird, in die Faser eindringt, um dann bei der nachherigen Bläuung durch die Luft gegen mechanische Ablösung vollkommen geschützt zu sein.

Zur Abscheidung der stickstoffreichen *animalischen Fasern* aus einem Gemisch dieser mit vegetabilischen Fasern schlagen Riſsmüller und Wiesinger (6) vor, derartige Mischung (Lumpen, Haare u. s. w.) etwa eine Stunde lang mit siedendem Kalkwasser zu behandeln, wobei Wollstoffe und Haare in ein nach dem Trocknen der behandelten Masse leicht zerreibliches Pulver übergehen, während die vorhandene Cellulose, Leinen und Baumwolle völlig unverändert bleiben und für die Papierfabrikation noch völlig brauchbar sein sollen. Die Trennung beider wird nun auf mechanischem Wege bewirkt. Das stickstoffreiche abgeschiedene Pulver findet dann mit dem neutralisirten Kalkwasser als Dünger Verwendung.

P. Schützenberger (7) veröffentlicht die Resultate Seiner Bemühungen zur Ermittelung der Constitution der *Wolle*.

A. Frank (8) verwendet zum Carbonisiren der *Wolle* an Stelle des bisher dazu dienenden Chloraluminiums, der Schwefel-

(1) JB. f. 1877, 1228. — (2) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleiſses 1878, Sitzungsber. S. 41. — (3) Dingl. pol. J. 229, 541. — (4) Deutsche Industriezeitung 1878, 367. — (5) Ber. 1877, 2244. — (6) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 338. — (7) Dingl. pol. J. 230, 284. — (8) D. R. P. Nr. 2301.

säure oder der Salzsäure mit gröfserem technischem Erfolg eine *Chlormagnesiumlösung*. Man durchtränkt zum Carbonisiren die Wolle mit einer derartigen Lösung von 1,07 bis 1,1 spec. Gewicht, centrifugirt und erwärmt sie dann in einem Trockenraume auf 100 bis 130°, wodurch nach 50 bis 90 Minuten die Carbonisation d. h. die Zerstörung der eingemengten vegetabilischen Fasern erreicht wird.

A. Viol und P. Duflot (1) erzielen die Bleichung von *Federn* durch Einhängen derselben in ein Gefäfs, auf dessen Boden sich Terpentinöl befindet, wobei gleichzeitig Sonnenlicht einwirkt. Nach E. Jacobsen (2) wird noch ein besseres Resultat erzielt, wenn man dem Terpentinöl 3 Thl. Alkohol zumischt.

Charles Paesi (3) verwendet zum Gerben der Häute eine Lösung von Eisenchlorid und Kochsalz. Es soll dieselbe zu durchaus befriedigenden Resultaten führen. Das Verfahren erinnert an das neuerdings von Knapp (4) veröffentlichte Gerbverfahren mit Eisensalzen.

F. Kathreiner (5) kommt durch Seine Untersuchungen über die verschiedenen *zur Bestimmung der Gerbsäure* empfohlenen Methoden zu dem Resultat, dafs durch dieselben ein für den Gerber nur dann brauchbares Urtheil gewonnen wird, wenn die bei den verschiedenen Gerbstoffen erzielten analytischen Ergebnisse immer nur mit einer ihrem Gehalte nach bekannten Lösung desselben Gerbstoffes verglichen werden. Als besonders empfehlenswerth bezeichnet Er die verbesserte Löwenthal-sche (6) Untersuchungsmethode, nach welcher ein Theil der Gerbstofflösung mit Chamäleon direct, ein anderer nach erfolgter Ausfällung des Gerbstoffes mit Leim titrirt wird. Indigolösung wird hier als Indicator benutzt.

(1) Industrieblätter 1878, 362. — (2) Ebendaselbst. — (3) Engineer 45, 21. — (4) Vgl. S. 1176. — (5) Dingl. pol. J. 227, 481 und 228, 53; im Ausz. Procter, Chem. News 37, 256; siehe auch Bemerk. von Estcourt, daselbst 38, 58. — (6) JB. f. 1877, 1088.

Zum Zweck des neuen Gerbverfahrens bereitet F. Knapp (1) das dazu erforderliche Eisensalz wie folgt. Zu einer kochenden Eisenvitriollösung fügt man die zur vollständigen Oxydation erforderliche Salpetersäure, versetzt die Lösung, nachdem die Gasentwickelung aufgehört, wieder mit Eisenvitriol bis zum Schwinden des nochmaligen Aufbrausens. Die nun gelbrothe, mehr oder weniger syrupartige Lösung hinterläſst, langsam verdunstend, das Eisenoxydsalz als einen klaren, durchsichtigen, tiefrothgelben Firniſs. Es ist dieſs eine Form, in welcher das Oxydsalz bisher noch nicht bekannt war, denn das bekannte führt zu keinem Syrup, ist gelbbraun und zersetzt sich beim Kochen in concentrirter wässeriger Lösung, wogegen das neue Präparat dieſs nicht thut und überdieſs von der thierischen Haut beim Gerben in reichlicherem Maſse als das gewöhnliche Oxydsalz aufgenommen wird.

De Forcrand und Ballin (2) erzeugen krystallinisches *Silberultramarin* durch Erhitzen des Gemenges von je 5 g Ultramarinblau mit einer concentrirten Lösung von überschüssigem Silbernitrat in zugeschmolzenen Röhren während 15 Stunden auf 120°. Das entstandene Product ist unlöslich in Wasser und unzersetzbar durch concentrirte Säure, zersetzt sich dagegen leicht und zwar wie gewöhnliches Ultramarin durch verdünnte Säure, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff. Bei 15stündigem Kochen mit Chlornatriumlösung werden $^{2}/_{3}$ und bei 75stündigem Kochen wird die ganze Menge des vorhandenen Silbers unter Rückbildung des gewöhnlichen blauen Ultramarins gegen Natrium ausgetauscht. Auch auf trockenem Wege ist dieselbe Umsetzung zu erzielen. Aus solchem regenerirten Ultramarin läſst sich dann von Neuem wieder durch Einwirkung von Silbernitrat gelbes Silberultramarin herstellen. Aus diesem sind endlich durch Einwirkung von Chlorkalium, Chlorbaryum, Chlormagnesium und Chlorzink die entsprechenden Ultramarine erzeugt worden.

(1) D. R. P. Nr. 444 und Chem. Ind. 1878, 164; vgl. JB. f. 1876, 1181. — (2) Bull. soc. chim. [2] [illegible], 112.

Nach R. Hoffmann (1) entstehen aus *blauem* und *grünem* oder sogenannten *weifsem Ultramarin* durch Einwirkung von Säuren bei erhöhter Temperatur, oder von Salzen, die bei hoher Temperatur Säure abgeben, purpurrothe oder violette *Farbstoffe*. Es gehen dieselben, wenn sie mit oder ohne Luftabschlufs weiter erhitzt werden, unter gleichzeitiger Einwirkung von Säuren in ein Roth über.

In der unten gegebenen Quelle veröffentlicht Derselbe (2) einen Bericht über die deutsche *Ultramarinfabrikation* im Jahre 1877.

R. Heinze (3) erörtert vom technischen und wirthschaftlichen Gesichtspunkt aus die verschiedenen zur Ultramarinbereitung befolgten Verfahrungsweisen.

E. Guimet (4) gelangt durch Seine Untersuchungen über das qualitative Verhalten der verschiedenartigen Producte, wie sie bei Erzeugung des *Ultramarins* mit steigender Temperatur resultiren, zu dem Resultat, dafs das Ultramarin bei dem bekannten Farbenwechsel von Grün durch Blau bis Roth, den es bei allmählich gesteigertem Glühen im Ofen eingeht, seine empirische Zusammensetzung nicht ändert und der chemische Unterschied, den das Ultramarin in diesen verschieden gefärbten Zuständen aufweist, lediglich auf die verschiedene Bindungsweise des in ihm enthaltenen Schwefels zurückzuführen sei. Seine ausführliche Besprechung der Functionen, welche den Einzelbestandtheilen des Ultramarins zukommen sollen, resumirt Er wie folgt: In allen Ultramarinen ist das Mengenverhältnifs zwischen Natrium und Silicium dasselbe, wogegen die Schwefelsäure um das Doppelte, die Aluminiummenge um $^1/_6$ ihres Betrages variiren können. Er erwähnt dann schliefslich noch der von Morel und Plicque in Seiner Fabrik dargestellten *Selen*- und *Tellur-Ultramarine*.

(1) Chem. Ind. 1878, 304. — (2) Chem. Ind. 1878, 356. — (3) Ein Beitrag zur Ultramarinfabrikation u. s. w. von R. Heinze. Dresden 1879. — (4) Bull. soc. chim. [2] 29, 99; Chem. Ind. 1878, 91.

Zur Darstellung eines von Bong (1) entdeckten *Cyanpurpurs* versetzt man eine nahezu gesättigte Lösung von 100 ccm Kupfersulfat mit einem Gemisch von 20 ccm Schwefelsäure und 40 ccm Wasser, fügt dann unter stetigem Umrühren eine Lösung von reinem Cyankalium bis zum Verschwinden der zuerst aufgetretenen rothen Färbung hinzu und fällt dann durch Eintragen eines groſsen Ueberschusses von Eisenoxydsulfatlösung violetten Cyanpurpur aus. Soll die gelöste Farbe verwandt werden, so empfiehlt sich deren Fällung nach Zusatz einer Spur von Cyankalium mit schwach angesäuerter Kupferlösung. Will man sie mit Zink- oder Bleisalz ausfällen, so müssen diese in die durch Ammoniak schwach alkalisch gemachten rothen Farbstoffe eingetragen werden; zur Fällung des Farbstoffes aus saurer Lösung setzt man ihr eine Spur von gelbem Blutlaugensalz zu, um dann erst mit der sauren Zink- oder Bleilösung zu fällen. Der Körper riecht nach Blausäure und hinterläſst beim Verdunsten der wässerigen Lösung eine purpurn durchscheinende, das Licht mit kupferartigem Metallglanz reflectirende dünne Schicht, die in Wasser sofort sich wieder löst. Auch in Ammoniak und Eisessig ist die Substanz löslich, unlöslich dagegen in Alkohol. Die wässerige Lösung des Purpurs ist neutral, sie färbt, mit Weinsäure versetzt, die Haut. Natronlauge läſst den Körper unverändert, ebenso auch schweflige Säure; durch Chlorkalk dagegen wird er gelblich. Wolle, Seide und albuminirte Baumwolle färben sich in seiner Lösung nur nach vorangegangenem Zusatz von Weinsäure, und zwar mit einem sehr waschechten Purpurroth. Schwache Seifenlauge zerstört aber diese Färbung schon bei 60°.

Zur Darstellung blauer *Farbstoffe* aus *Dimethylanilin* und anderen tertiären aromatischen *Monaminen* benutzt die badische Anilin- und Sodafabrik die von Lauth (2) angegebene gleichzeitige Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Oxydations-

(1) Bulletin de la Société industrielle de Rouen 1878, 114. — (2) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 274.

mitteln auf saure verdünnte Lösung aromatischer Diamine. Sie verwendet dazu das Dimethylanilin, welches zunächst in Nitrosodimethylanilin übergeführt, dann zu Amidodimethylanilin reducirt und schliefslich durch Zusatz geeigneter Oxydationsmittel in einen blauen Farbstoff umgewandelt wird. Es dient hierzu eine Eisenchloridlösung oder auch eine äquivalente Menge Kaliumdichromat, die man auf die schwefelwasserstoffhaltige Lösung des Amidodimethylanilins einwirken läfst; doch kann man auch zuerst das Oxydationsmittel und zum Schlufs den Schwefelwasserstoff wirken lassen. In diesem Falle aber ist ein rasches Operiren erforderlich und ein gröfserer Ueberschufs von Schwefelwasserstoff zu verwenden. Zur Abscheidung des Farbstoffes sättigt man die Mischung mit Kochsalz und Chlorzinklösung, filtrirt und entzieht dem Niederschlag durch Auswaschen mit Wasser den leicht löslichen blauen Farbstoff; durch abermalige Fällung desselben mit Kochsalz und Chlorzink ist derselbe in Verbindung mit dem letztern leicht rein zu erhalten.

Zur Darstellung der als Farbstoff verwendbaren *Sulfosäuren* des *Rosanilins*, der *Methylviolette* und verwandter Farbstoffe, sowie zur Erzeugung der Substitutionsderivate derselben ist von der badischen Anilin- und Sodafabrik folgendes Verfahren ausgebildet worden (1). Man trägt 10 kg des bei 110° getrockneten Rosanilins in 40 kg rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt ein und zwar bei einer zwischen 120 und 170° liegenden Temperatur. Nach Beendigung der Sulfirung trägt man die Masse in Wasser ein, neutralisirt mit Kalkmilch, erzeugt dann durch Versetzen des Filtrates mit Soda das Natronsalz und dampft die Lösung dieses unter Zusatz von Salzsäure behufs Bildung des sauren Salzes zur Trockne ein. In ähnlicher Weise verfährt man zur Gewinnung der Sulfosäure des Methylvioletts. Die geeignetste Reactionstemperatur liegt hier zwischen 100 und 120°. Läfst man auf diese Sulfursäure die Halogenderivate der Alkohole einwirken, so entstehen die entsprechen-

(1) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 370.

den methylirten Substitutionsderivate. Die Umsetzung vollzieht sich beim Erhitzen der Substanzmischung in offenen Gefäßen mit Rückflußkühler. Die nach diesem Verfahren gewonnenen Farbstoffe gestatten die Anwendung saurer Mordants und ermöglichen die Herstellung einer großen Reihe Mischfarben mit sauren Farbstoffen.

Die Untersuchung von Nölting und Reverdin (1) über den Einfluß des Monomethylamins, des Monomethyltoluidins und der beiden Dimethyltoluidine auf den Proceß der *Violett*bildung aus *Dimethylanilin* und *Methylanilin* des Handels haben gezeigt, daß Monomethylanilin bei der Oxydation mit Chlorkupfer ein *Rothviolett* liefert, welches weniger roth war als das durch Einwirkung von Chlormethyl auf Rosanilin entstehende Monomethylrosanilin; das Mono- und Dimethylorthotoluidin gaben beide ein Rothviolett, doch war das Violett der tertiären Base blauer als das der secundären. Die beiden Methylderivate des Paratoluidins liefern wenig glänzende Farbstoffe, so daß bei der Violettfabrikation auf die Verwendung nur reinen Dimethylanilins und die Fernhaltung der Derivate des Paratoluidins zu halten ist. Das Metatoluidin, welches sich immer in kleinen Mengen im Toluidin des Handels findet, führt bei der Oxydation durch Arsensäure zu einem Braun. Metatoluidin mit Anilin liefert durch Oxydation Violett; Metatoluidin und Paratoluidin liefern Braun und Metatoluidin mit Orthotoluidin Rothviolett und Grau.

Zur Herstellung von *Methylanilingrün* und *Hofmannviolett* (2) wenden P. Monnet und Fr. Reverdin (3) an Stelle des Methylnitrates Methylchlorid an, welches Sie erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von Methylalkohol mit Chlorwasserstoffsäure (23° B.) in einem Autoclaven auf 100°. Das Reactionsproduct von Methylchlorid und Methylanilinviolett wird nach der Destillation mit einem Alkali von dem Violett durch Filtration geschieden, die im Filtrat enthaltene grüne Base durch

(1) Bull. soc. chim. [2] **29**, 148. — (2) JB. f. 1864, 819. — (3) Compt. rend. **85**, 1181.

Behandlung mit Säure und einem Zinksalz in die entsprechende Zinkverbindung übergeführt und aus ihr der Farbstoff durch Kochsalz abgeschieden. Rosanilin liefert in ähnlicher Weise mit Methylchlorid behandelt das Hofmannviolett, welches mit dem aus Rosanilinchlorhydrat und Methyljodid erhaltenen identisch ist. Auch Aethylchlorid geht die gleichen Reactionen ein.

A. Wachhausen (1) erhält durch Behandlung der Rückstände der *Fuchsin-* und *Magentaroth*fabrikation mit Alkali- oder Alkalicarbonatlösung eine arsenfreie Masse, welche nach dem Waschen und Lösen in Alkohol oder Phenol unter der Einwirkung mit Zink und Salzsäure zu einem reinen braunen Farbstoff führt. Man dampft die alkoholische Lösung ein und fällt den Farbstoff durch Zusatz von Wasser aus.

Gelegentlich einer Mittheilung Ch. Girard's (2) über die von Ihm mit Cavendou untersuchte Einwirkung von *Azoxybenzid* auf die Monamine macht Derselbe die Bemerkung, daſs man durch Anwendung des *Diphenylamin*chlorhydrates bei dieser Reaction substituirte *Farbstoffe* von der Natur des Violanilins erhalte, wogegen mit Azobenzid und dem genannten Chlorhydrat oder dem Methyldiphenylaminchlorhydrat eine neue Farbstoffreihe entsteht.

Meister, Lucius und Brüning (3) stellen durch Einwirkung war *Diazophenolen* auf die Disulfosäuren des *β-Naphtols* eine Reihe rother, brauner und gelber Farbstoffe her. Es unterscheidet sich dieses Verfahren von dem nachher zu besprechenden Grieſs'schen insofern, als auf die Diazophenole die getrennten Disulfosäuren des Betanaphtols und zwar gesondert zur Einwirkung kommen, während nach dem Grieſs'schen Verfahren Gemische von Disulfosäuren des Naphtols zur Farbstoffbildung verwandt werden. Zur Darstellung und Trennung der Disulfosäuren des Betanaphtols werden 10 kg desselben mit 30 kg englischer Schwefelsäure während 12 Stunden auf 100 bis 110° er-

(1) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 208. — (2) Bull. soc. chim. [2] 30, 148. — (3) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 410.

hitzt, aus den gebildeten Disulfosäuren die Natronsalze hergestellt, diese in trockenem Zustand mit 3 bis 4 Theilen Spiritus von 80 bis 90° Tralles digerirt, wobei das eine Salz der beiden gebildeten isomeren Disulfosäuren unlöslich zurückbleibt, während das zweite in Lösung geht. Das erstere mit R bezeichnete Salz liefert bei der Verbindung mit Diazophenolen rothe, das zweite mit G bezeichnete Salz gelbe Farbstoffe. Der Reactionsverlauf bei der Farbstoffverbindung und die übrigen zur Einwirkung gebrachten Substanzen sind dieselben wie beim Griefs-schen Verfahren.

J. P. Griefs (1) beschreibt ein Verfahren zur Darstellung von *Farbstoffen* durch paarweise Verbindung von *Diazoverbindungen* mit Phenolen. Unter den *Diazophenolen*, welche zur Farbstoffbildung mit Phenolen geeignet sind, werden Chlor-, Brom-, Nitro- und Sulfosäure- und Carboxylderivate des Diazophenols und -kresols aufgeführt. Unter den Phenolen sind das Phenol, Kresol, α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtolsulfosäure, Resorcin, Orcin, Dioxynaphtalin und Dioxynaphtalinsulfosäure genannt. Die durch Zusammentritt von je einem Molekül eins der genannten Diazophenole (in Lösung) mit einem Molekül der Phenole (in alkalischer Lösung) entstehenden Farbstoffe bewegen sich in der Phenolreihe zwischen Gelb, Orange und Braun, in der Naphtolreihe zwischen Violett und Roth. Die Vereinigung dieser Substanzen vollzieht sich in schwach alkalisch gehaltenen wässerigen Lösungen bereits in der Kälte und zwar zwischen der ganzen, zur Reaction gebrachten Substanzmenge. Man fügt dabei das Diazophenol langsam, unter stetem Umrühren der Phenollösung zu. Nach etwa einstündiger Wirkung ist dann die Umsetzung vollendet. In einzelnen Fällen scheidet sich hierbei der Farbstoff von vornherein schon als schwer lösliche Alkaliverbindung ab, in anderen bleibt er in Lösung und bedarf zu seiner Ausscheidung eines Zusatzes von Kochsalz, von Salzsäure oder Essigsäure.

(1) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 304, 409.

Dem in der unten gegebenen Quelle von Bindschedler und Busch (1) ausführlich beschriebenen Verfahren zur fabrik-mäſsigen Darstellung von *Resorcin* und *Eosin* möge Folgendes entnommen werden. Zur Resorcindarstellung läſst man in einem eisernen mit bleiernem Rückfluſskühler versehenen Gefäſs 90 kg rauchende Schwefelsäure von 80° auf 24 kg in dünnem Strahl zuflieſsendes reines Benzol einwirken. Wenn nach 2 bis 3 Stunden die Sulfirung des Benzols bei dessen Siedepunkt sich vollzogen hat, erwärmt man auf 275°, wobei, nachdem der Rückfluſskühler durch einen Destillationshelm ersetzt worden, die ursprünglich vorhandenen Monosulfosäuren des Benzols in Disulfosäuren übergehen, unter gleichzeitigem Ueberdestilliren von Wasser und etwas Benzol. Man gieſst nun nach etwa 20 Minuten den Retorteninhalt in ein 2000 l Wasser fassendes Gefäſs, erhitzt zum Kochen, neutralisirt mit Kalk, scheidet den gebildeten Gyps durch die Filterpresse ab, erzeugt in dem Filtrat durch Sodazusatz das Natronsalz, filtrirt nochmals von dem entstandenen Kalkcarbonat ab und dampft dieses Filtrat zur vollkommenen Trockne ein. Von dem so gewonnenen Natronsalz der Benzoldisulfosäure versetzt man 60 kg mit 150 kg 76 gradiger Natronlauge und erhitzt in einem guſseisernen Gefäſs unter beständigem Umrühren auf 270°; die hierbei allmählich fast fest gewordene Masse bringt man in 500 l kochendem Wasser zur Lösung, säuert mit etwas Salzsäure an, filtrirt von den ausgeschiedenen theerigen Massen ab und läſst das Filtrat in kupferne Cylinder von etwa 250 l Inhalt bis zu deren Füllung übertreten.. Hier entzieht man ihm das darin enthaltene Resorcin mit einem langsamen, durch die Cylinder tretenden Strom von Aethyläther, der dann vollständig mit Resorcin gesättigt zur Destillation kommt. Hierbei bleibt das Resorcin als eine nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Masse zurück; man entzieht ihm die noch anhaftenden Spuren von Aether und Wasser durch Erhitzen in emaillirten Gefäſsen auf 215°. Die

(1) Chem. Ind. 1878, 370; Monit. scientif. [3] 9, 1169.

Product enthält 92 bis 94 Proc. reines Resorcin. Unvollkommener und weniger ausgiebig ist zur Zeit noch die Darstellung der zur Fluoresceïnbereitung erforderlichen Phtalsäure. Durch Zusammenschmelzen von 100 Thl. Resorcin mit 75 Thl. Phtalsäureanhydrid bei 210° erhält man nach einstündiger Einwirkung ein beim Erkalten erstarrendes Product, das *Fluoresceïn*. Soll nun hieraus *Eosin*gelbstich *(Tetrabromfluoresceïnnatrium)* erzeugt werden, so läfst man auf die Lösung von 1 kg desselben in 10 l Alkohol 1,1 kg Brom unter Umrühren in dünnem Strahl zufliefsen. Man fügt nun noch genau dieselbe Quantität Brom zu, wobei das gebildete Tetrabromfluoresceïn sich abscheidet. Man wäscht dasselbe, nachdem die überstehende Flüssigkeit abgegossen, zunächst mit wenig Alkohol, dann mit Wasser aus, neutralisirt darauf die im Wasser vertheilte Substanz mit Natronlauge und scheidet das gebildete Natronsalz aus der entstandenen Lösung durch Concentration derselben ab. Nach einem zweiten Verfahren erhält man denselben Körper in einfacherer Weise, doch nicht in so reiner Form, durch Einwirkung einer wässerigen Bromnatriumlösung auf eine alkalische Fluoresceïnlösung. Zur Herstellung des *Eosinblaustiches (Tetrajodfluoresceïnnatrium)* fügt man der alkalischen Fluoresceïnlösung eine verdünnte Jodnatriumlösung zu, versetzt dann mit einer Säure, wodurch, da gleichzeitig Fluoresceïn und Jod frei werden, das krystallinische Tetrajodfluoresceïn sich abscheidet. Durch Lösen desselben in Natron und Eindampfen dieser Lösung erhält man das fertige Handelsproduct. Seine Lösung zeigt nicht, wie die des entsprechenden Bromderivats, eine Fluorescenz. Ein Brom- und Nitrosubstitutionsproduct des *Fluoresceïns*, das *Safrosin*, erhält man durch Versetzen der alkalischen Lösung von 9 kg Tetrabromfluoresceïn mit 8 kg Natriumnitrat und 15 kg 66grädiger Schwefelsäure unter Erhitzung bis zum Sieden. Die hierbei sich abscheidende, wie Schwefelmangan gefärbte flockige Substanz wird filtrirt, in Natronlauge gelöst und eingedampft. Aus einer gesättigten alkoholischen Lösung scheidet sich der Körper in kleinen, dem Fuchsin ähnlichen Krystallnadeln ab. Zum Färben und Drucken eignen sich die in Alkohol löslichen *Methyl-* und

*Aethyl*derivate des Eosins ihrer schöneren und echten Farb
halber besser als die der in Wasser löslichen Derivate.
Darstellung des *Methylfluoresceïns* mischt man 5 kg Tetrab
fluoresceïn mit 10 l Methylalkohol und 9 kg 66 grädiger Sch
felsäure, erwärmt diefs in einem mit Rückflufskühler versch
Gefäfs während 4 Stunden im Wasserbade, scheidet dann d
gebildeten Farbstoff durch Eingiefsen der Mischung in
grofse Menge Wasser aus, führt den gebildeten Niederschlag
das Kaliumsalz über und behandelt diefs zur Entfernung
noch vorhandenen Tetrabromfluoresceïns mit einer koch
den Lösung von Kaliumcarbonat. Es läfst sich dann die V
bindung nach dem Filtriren und Trocknen in einem Gem
von gleichen Theilen Wasser und Alkohol unter Entwick
einer ausgezeichneten Fluorescenz leicht lösen.

Ueber das Färben mit *Galleïn* (1) und *Cörulein* (2) hat
Durand (3) folgende Mittheilungen gemacht. Zum Färben
Galleïn dient am zweckmäfsigsten dessen Verbindung mit Chr
oxyd, die man erhält durch Mischung von 40 l Galleïnpaste
20 l Gummimasse und 4 l Chromacetat von 18° B. Die
Aufdrucken verwandten Stoffe müssen zuvor mit Ammonium
oleat behandelt werden. Baumwolle und Wolle werden sch
wenn sie mit einer Lösung von Chromalaun behandelt
leicht vom Galleïn gefärbt. Mit Bleioxyd gebeizte Baumw
färbt sich violettgrau. Zum Färben mit Cöruleïn ist dem
seiner Lösung bestimmten Wasser oder auch der Druckf
Natriumsulfat zuzufügen. Für Wolle soll man auf 10 l Cö
leïn 30 l Gummimasse, 1½ l Glycerin und unmittelbar vor
Gebrauch noch 1¼ l Natriumdisulfit nehmen; für Baumw
wird ein Gemisch aus 20 l Gummiwasser, 8 l Cöruleïn,
Disulfit und 2 l Natriumacetat von 18° B. empfohlen. D
Zusatz von Alizarin oder anderweitem gelbem Farbstoff wer
bronce- und olivenartige, durch Beständigkeit sich ausz

(1) JB. f. 1871, 442. — (2) Daselbst, 444. — (3) Chem. Ind. 1878,
Chem. News 38, 96.

Färbungen erzielt. Das Cöruleïn läfst sich wie Indigo reduciren und durch den atmosphärischen Sauerstoff reoxydiren. Als sehr kräftiges, beim Färben und Drucken hier verwendbares Reductionsmittel empfiehlt sich Zinkstaub mit Ammoniakwasser; der Körper färbt so echt wie Alizarin. Das Cöruleïn wird erhalten durch Behandlung des zuvor getrockneten Galleïns mit der 20fachen Menge Schwefelsäure bei 200°. Das durch Eingiefsen in Wasser abgeschiedene Reactionsproduct stellt nach dem vollkommenen Auswaschen einen weder von Säuren, noch von Alkalien zu verändernden Körper dar, der von den bekannten grünen Farbstoffen der einzig echte ist.

Th. Diehl und V. Merz (1) erhalten das *Trinitronaphtol* (2) in folgender Weise. Sie zertheilen einen Theil Dinitronaphtol in 10 bis 15 Thl. concentrirter Schwefelsäure und fügen der gut gekühlten und durchgerührten Mischung allmählich das ein drittel- bis ein- und einhalbfache der theoretischen Menge rauchender Salpetersäure hinzu. Man läfst nun während 10 Tage bei täglichem Umrühren die Reactionsmasse in kaltem Wasser stehen. Giefst man dann das Gemisch in kaltes Wasser aus, so scheidet sich das Trinitronaphtol als krystallinischer Körper mit den Eigenschaften eines glänzenden gelben Farbstoffes ab.

Durch Zusatz von Oxydationsmitteln beim Verschmelzen des *anthrachinonsulfosauren Natriums* (3) erzielt man sowohl die Bildung von schwefelsauren anstatt schwefligsauren Salzen als verhütet auch die Entstehung nicht färbender Reactionsproducte in der Schmelze.

Einer ausführlichen Abhandlung von A. Kopp (4) über die *Verarbeitung* des *Anthracens* und die Darstellung des *künstlichen Alizarins* sollen hier einige wichtigere Angaben für diese Fabrikation entlehnt werden. Zur Gewinnung des Anthracens aus dem Theer unterwirft man denselben, nachdem er zuvor durch mehrtägiges Erwärmen entwässert worden, der Destilla-

(1) Chem. Ind. 1878, 335. — (2) JB. f. 1877, 580. — (3) Zeitschr. f. d. chemische Grofsgewerbe **3**, 461. — (4) Monit. scientif. [3] **8**, 1147 bis 1168; Chem. Ind. 1878, 405.

tion. Erst die bei 300° übergehenden sogenannten Grünöle enthalten das Anthracen und dieses findet sich von da ab bis zum Schlufs der Destillation d. h. bis zur Vercoakung des Retorteninhalts; doch sind die zuerst übergehenden Anthracenpartien am leichtesten zu reinigen, während die zuletzt destillirten, sehr viel Chrysen und Pyren enthaltenden Antheile ein geringwerthiges, nur schwierig zu reinigendes Anthracen darstellen. Man entzieht diesen bei der Kälte butterartig erstarrenden Massen die Hauptmenge des Oels entweder durch Centrifugen, oder durch Filterpressen, unterwirft den Rückstand der Auswaschung mit leichtem Theeröl oder Petroleumessenz in der Regel bei höherer Temperatur, wodurch dem Anthracen die noch anhaftenden schweren Oele, wie das Naphtalin und Phenanthren entzogen werden. Die nach dem Abpressen und Verjagen der leichten Oele bleibende grüne Masse von 205 bis 208° Schmelzpunkt wird in geeigneten Retorten mit Hülfe eines Stromes überhitzten Wasserdampfes der Sublimation unterworfen, wobei ein ziemlich weifses Product in dünnen Blättchen mit dem Schmelzpunkt 215° resultirt. Dieses etwa 50 bis 60 Proc. reines Anthracen enthaltende Präparat unterwirft man, um es dem Angriff der Oxydationsmittel möglichst zugänglich zu machen, einer Mahlung. Die Oxydation selbst vollzieht sich unter Einwirkung eines Gemisches von doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure, doch mufs ein Ueberschufs des Oxydationsmittels vermieden werden, sofern nicht ein nur sehr schwierig weiter zu reinigendes Anthrachinon resultiren soll. Die 8 bis 10 Stunden lang in der Siedehitze bewirkte Oxydation führt zu einem röthlichgelben amorphen Pulver, dem Rohanthrachinon, welches nach der Filtration, Auswaschung und Trocknung mit der etwa zwei- und einhalbfachen Menge 66grädiger Schwefelsäure in einem mit Rührwerk versehenen gufseisernen Kasten bei einer Temperatur von 80 bis 100° gelöst wird. Die tiefschwarze Lösung wird dann in flache Bleiwannen ausgegossen und der langsamen Erkaltung überlassen, wobei das reine Chinon zum gröfsten Theil krystallinisch sich abscheidet; doch trägt man dieses mit der Gesammtmasse in etwa die 20fache Menge kochenden Wassers

ein, wobei alles Chinon als ein gelblichweifses Pulver sich ausscheidet, während die Verunreinigung, resp. deren Sulfosäuren in die wässerige Lösung übergehen. Dieselbe ist braun, wenn der erste Oxydationsprocefs richtig geleitet worden, schwärzlich, wenn eine Ueberoxydation stattgefunden hatte. Auch besitzt dann das abgeschiedene Chinon keine reine Farbe, immer aber wird dieses Product nach der Filtration und Trocknung einer Sublimation im überhitzten Dampfstrom unterworfen. Man erhält so ein Sublimat, welches 98 Proc. Anthrachinon enthält. Zur Ueberführung des Anthrachinons in Sulfosäure wird dasselbe in zweckmäfsiger Weise mit der bei gewöhnlicher Temperatur festen, 45 Proc. Anhydrid enthaltenen rauchenden Schwefelsäure im Verhältnifs von 100 kg Anthrachinon zu 100 kg Säuren in einem emaillirten gufseisernen und mit Rührern versehenen Gefäfs unter allmählicher Erhöhung der Temperatur bis 160° behandelt. Nach einstündiger Einwirkung trägt man das Reactionsgemisch in kochendes Wasser ein, filtrirt das nicht sulfirte Anthrachinon ab, neutralisirt es mit Natronlauge und scheidet durch Filtration das hierbei niederfallende, fast gänzlich ungelöste anthrachinonmonosulfosaure Natrium von dem in Lösung bleibenden disulfosauren Natrium. Man dampft diese Lösung zur Abscheidung des vorhandenen Glaubersalzes ein und benutzt den bleibenden Rest nach weiterem Eindampfen bis zur Ausscheidung des disulfosauren Natriums, später zur alkalischen Schmelze auf ein Alizarin mit Gelbstich; soll lediglich solches Gelbstichalizarin hergestellt werden, so verwendet man bei der Sulfirung die doppelte Menge von Schwefelsäureanhydrid. Die Umsetzung der anthrachinonsulfosauren Natriumsalze zu Alizarin resp. Purpurin (Alizarin mit Gelbstich) vollzog man anfangs durch Zusammenschmelzen derselben mit Natron theils in offenen mit Rührern versehenen Gefäfsen, theils in Backofen ähnlichen, etagenartig mit Blechplatten durchzogenen Vorrichtungen, in denen die Schmelzmassen in dünnen Schichten bei 170 bis 190° einer Art Röstung ausgesetzt wurden. Neuerdings jedoch bewirkt man die Schmelzoperation in dampfdicht geschlossenen liegenden oder stehen-

den, mit Rührern versehenen schmiedeeisernen Cylindern. Setzt man hierbei der Schmelzmasse nur etwa 2 Proc. des angewandten disulfosauren Natriumsalzes und 14 Proc. des monosulfosauren Natriumsalzes an Kaliumchlorat zu, so vollzieht sich die Umsetzung des sulfosauren Natriums in Alizarin resp. Purpurin fast ohne Nebenreaction. Auf ein Theil sulfosaures Natrium nimmt man 3 Theile caustisches Natron und die zur Verflüssigung erforderliche Wassermenge. Die Reaction ist bei allmählichem Erwärmen auf 165 bis 170°, wobei man beständig umrührt, nach 2 bis 3 mal 24 Stunden beendet. Es ist diefs an der Unlöslichkeit des probeweis ausgefällten Alizarins in Kalkwasser zu erkennen. Man entleert nun den Kessel durch den in ihm herrschenden Dampfdruck und zwar in dünnem Strahl nach einem grofsen, sehr verdünnte kochende Schwefel- oder Salzsäure enthaltenen Holzbottich. Das hierbei unter schwefliger Säure-Entwickelung sich abscheidende gelbe flockige Alizarin wird durch die Filterpresse von der Salzlauge geschieden, bis zu vollständiger Neutralität ausgewaschen und als 10 bis 20 procentige Paste in den Handel gebracht. Zur Regeneration der bei der Oxydation des Anthracens in grofsen Mengen gebrauchten Chromsäure neutralisirt man die chromoxydhaltige Oxydationslauge mit Kalk, filtrirt vom gebildeten Gyps ab und fällt durch weiteren Kalkzusatz das Chromoxyd, welches mit überschüssigem Kalk in Flammenöfen geglüht in Calciumchlorat übergeht. Aus diesem gewinnt man dann mittelst Potasche Kaliumchromat. Bindschedler und Busch verdampfen die Chromlauge zur Trocknung und schmelzen den aufs Feinste gepulverten Rückstand mit Kochsalz zusammen, ziehen die Schmelze mit Wasser aus und schmelzen den Rückstand mit Salpeter.

A. Hopp (1) berichtet ferner *über die technische Herstellung des Nitroalizarins.* Es wird dasselbe im Besondern von der badischen Anilin- und Sodafabrik in gröfserer Menge in den Handel gebracht und von dieser Firma nach einem von Caro

(1) Monit. scientif. [3] 8, 1162; Chem. Ind. 1878, 409.

ausgebildeten Verfahren hergestellt. Man läfst danach auf das in geschlossenen Kammern zu dünnen Schichten ausgebreitete Alizarin Nitrosedämpfe einwirken; auch durch Einwirkung solcher Dämpfe auf eine Lösung des Alizarins in Aether, Petroleum, Eisessig oder Nitrobenzol läfst sich dieser Körper herstellen. Zur Nitrirung einer essigsauren Alizarinlösung kann auch ein Gemisch von Salpeterschwefelsäure verwandt werden; durch mehrmalige Behandlung des erhaltenen Orange mit Potaschelösung ist der Farbstoff rein zu gewinnen. Grawitz erhält drei verschiedene Nitroalizarine, je nach den Einwirkungsmengen von Salpetersäure und schwefelsaurer Alizarinlösung. Nach Nienhaus und Rosenstiehl bildet sich bei der Einwirkung von Untersalpetersäure auf eine essigsaure, alkoholische u. s. w. Lösung Anthrachinon und entsteht Orange nur bei Anwendung von salpetrigs. Dämpfen. Am besten verwendet man hierzu eine Lösung von Alizarin in Ligroïn; wenn eine kleine in Wasser gelöste Probe des Destillationsproductes durch Kalilauge gelbroth wird, so unterbricht man den Procefs, filtrirt, prefst den Rückstand ab, löst ihn in verdünnter kochender Lauge, verjagt das anhaftende Ligroïn durch Kochen und fällt den Farbstoff mit Salzsäure. — Zur Erzeugung des *Alizarinblaues* erwärmen Bindschedler und Busch nach Angaben von Koch gleiche Theile concentrirtester Schwefelsäure und fast wasserfreien Glycerins mit $^1/_5$ ihres Gewichtes Nitroalizarin auf 200°. Nach beendigter Reaction wird die Masse in alkalisches Wasser eingetragen und mit Zinkstaub reducirt. Ist Lösung eingetreten, so wird filtrirt und durch Einleiten von Luft in das Filtrat das Alizarinblau ausgefällt, das übrigens noch einer Reinigung bedarf.

Zur Unterscheidung des künstlichen *Alizarins* vom natürlichen unterwirft Goppelsröder (1) das Untersuchungsobject der Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern und schliefst aus etwa zuerst absublimirendem Anthrachinon auf künstliches Ali-

(1) Dingl. pol. J. [illegible], 96.

zarin. Nach einem zweiten Verfahren soll der zu untersuchend Farbstoff in concentrirter heifser Alaunlösung gelöst, filtrirt u nach der Abkühlung nochmals filtrirt werden. Zeigt nun d Filtrat die Fluorescenz des Purpurins, so war der behandel Farbstoff natürliches Alizarin.

Das *Alizarinblau* aus Mononitroalizarin, dessen Bildun Prud' Homme (1) beobachtet und welches Brunck (2) i gröfseren Mengen darzustellen gelehrt hat, sublimirt nach de Beobachtungen des Letztern (3) unter Entwickelung eines violet rothen Dampfes wie Indigo in schwarzen Nadeln; es löst sic in Alkohol, in Essigsäure und in Alkalien. Mit Baryt und Ka giebt es blaugrüne Lacke. In concentrirten Säuren löst sic die Substanz mit rother Farbe. Das zum Sieden erhitzte Färb bad liefert mit Thonerdebeizen Blauviolett, mit Eisenbeiz Blaugrün, mit Chrombeizen Violett, mit Zinnbeizen Violettro Es empfehlen sich besonders als Beizen das Ferrocyankali und Chromacetat. Die resultirende Färbung ist vollkommen ec denn sie widersteht der Seife, den Säuren, dem Chlor und de Licht. In saurem Bade nimmt Wolle den Farbstoff auch oh Beize auf. Das Alizarinblau ist nach Prud' Homme in alk lischer Lösung reducirbar und liefert wie der Indigo eine Küp die rosa gefärbt ist und mit einem blaugrünen Schaum sic überdeckt. In die Küpe eingetauchte Faser nimmt den Far stoff auf und färbt sich unter dem oxydirenden Einflufs de Luft fast indigoblau.

C. H. Courtois und Comp. (4) beschreiben die Her stellung verschieden gefärbter *Alizarinlacke*.

A. Rosenstiehl (5) veröffentlicht in längerer Abhand lung die Resultate Seiner Untersuchung über die färbend Substanzen des Garancins und des *Pseudopurpurins*. Er kom

(1) Ber. 1878, 522. — (2) Daselbst. — (3) Monit. scientif. [3] 8, 481. — (4) Monit. de la teinture [5] 1, 33; Chem. Ind. 1878, 92. — (5) Ann. chim. phys. [5] 13, 248 bis 264; siehe auch über Pseudopurpurin Lieber mann und Plath, JB. f. 1877, 589.

unter anderem zu folgendem Resultate über die Zusammensetzung des *Garancins*. Dasselbe enthält: Pseudopurpurin, Garancinorange, Purpurin, Purpuroxanthin und Alizarin. Von diesen fünf Substanzen entstehen vier unter dem Einfluß der verschiedenen technischen Operationen, denen die Krappwurzel unterworfen wird, auf Kosten des Pseudopurpurins. Es waltet unter ihnen vor das Purpurin mit seinem Hydrat, wogegen Purpuroxanthin und Garancinorange nur in sehr geringer Menge entstehen.

A. Müller und Jakobs (1) verwenden als *Türkischrothmordant* ein Gemisch aus 3 bis 4 Thl. pyroterebinschwefelsaurem Natrium mit 6 bis 7 Thl. ricinusölschwefelsaurem Natrium. Es soll dasselbe die sonst bei der Türkischrothfärberei oft zu wiederholenden Weißbäder vollkommen ersetzen.

Nach E. Schunck (2) enthält das zur Herstellung von *Indigo* benutzte *Polygonum tinctorium* in seinen Blättern eine mit dem *Indican* wahrscheinlich identische Substanz. Der in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Körper zerfällt durch Säuren in *Indigblau* und eine die Glucosereaction zeigende Substanz. Die wässerige Lösung des Körpers scheidet nach dem Kochen, mit Säure behandelt, nicht mehr Indigblau, sondern wie das Indican Indigroth ab. Zur Gewinnung dieser Farbsubstanz werden die getrockneten und zerriebenen Blätter mit Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung wird eingedampft, der braune wässerige Rückstand durch Filtration vom Chlorophyll und fettigen Substanzen geschieden, das Filtrat mit Bleiacetat versetzt, der entstehende schmutziggelbe Niederschlag abfiltrirt, dieses Filtrat sodann mit basischem Bleiacetat gefällt, der entstehende gelbe Niederschlag ebenfalls filtrirt, hierauf mit warmem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, endlich in absolutem Alkohol suspendirt und durch einen Kohlensäurestrom zersetzt. Nachdem das entstandene Bleicarbonat abgeschieden, dampft man das Filtrat in einem Luftstrom ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf,

(1) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 199. — (2) Chem. News **37**, 223.

fällt aus dieser Lösung das Blei als Schwefelblei, dampft das Filtrat hiervon nochmals ein, extrahirt den Rückstand mit Aether und gewinnt schliefslich aus dieser Lösung nach dem Verdampfen des Aethers einen amorphen gelben Rückstand, der alle Eigenschaften des Indicans zeigt. Wie Versuche an frischen Blättern zeigten, enthalten dieselben keinen fertig gebildeten Farbstoff und entsteht das Indigblau in ihren Zellen nur nach Sistirung des Lebensprocesses. Auch in den Blättern einiger Orchideen hat Schunck Indican nachgewiesen.

Zur Herstellung des *Morins* (1) und eines neuen Farbstoffs, des *Cotinins*, für Färbereizwecke geben Nowak und Benda (2) folgendes Verfahren. Man kocht 200 kg geraspeltes Gelbholz oder Fisetholz mit einer Lösung von 4,5 kg krystallisirter Soda in 500 l Wasser aus, dampft diesen Auszug dann auf 1,041 spec. Gewicht ein und läfst nun erkalten, wobei der gelöste Farbstoff sich abscheidet. Durch nochmaliges Versetzen der zurückbleibenden Lösung mit Soda und abermalige Concentration durch Eindampfen wird eine weitere Menge Farbstoff abgeschieden. Das erzielte Product besitzt die 60 fache Färbekraft von der der Hölzer.

F. Secours und A. Guillemak (3) behandeln zur Darstellung von *Chlorophyll* die mit Wasser zerquetschten Blätter von Spinat, Nesseln u. s. w. mit kochender Natronlauge, versetzen die erhaltene Lösung mit Alaun, filtriren und pressen den erzeugten Chlorophylllack ab, lösen denselben durch Zusatz entweder von Phosphaten, Citraten oder Ditartraten der Alkalimetalle auf und benutzen die so gewonnene Chlorophylllösung zur Grünfärbung von Gemüseconserven u. s. w.

Einen der *Cochenille* ähnlichen *Farbstoff* „Ponsoelion" erhält L. Thomson (4) durch Kochen einer concentrirten Cyankaliumlösung mit Quecksilberoxyd oder -nitrat, daraufolgendes Mischen dieser Flüssigkeit mit der 3 fachen Menge concentrirter

(1) JB. f. 1875, 848. — (2) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 369. — (3) Chem. Ind. 1878, 91. — (4) Chem. Ind. 1878, 124.

Natronlösung und Durchschütteln der erkalteten abgegossenen Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff. Es entsteht hierdurch ein zuerst weifs, gelb und schliefslich schwarz werdender Niederschlag, der nach mehrtägigem Stehen scharlachroth wird. Der Körper erinnert qualitativ an Zinnober, doch enthält er nach Thomson auch Kohlenstoff und Wasserstoff. Durch Einwirkung schwefelkohlenstoffhaltigen Leuchtgases auf eine alkoholische Quecksilbercyanidlösung entsteht als Endproduct ebenfalls dieser Körper.

E. Savigny und A. Collineau (1) gewinnen aus dem rothen Kohl einen blauen Farbstoff, das *Caulin*, der mit verschiedenen Metallsalzen gefällt verschieden gefärbte, als Farbstoffe brauchbare Niederschläge liefert.

Zum Zweck der Herstellung von *Farben aus Eisenabfällen* lassen R. und Ch. Steinau (2) Luft und Wasser auf gereinigte Schmiedeeisendrehspähne in möglichst grofser Oberfläche in einem geeigneten Apparate einwirken. Das in reichlicher Menge dabei entstehende Eisenoxydhydrat ist direct zur Herstellung von Gelb zu verwenden. Glüht man dasselbe im Brennofen und schützt es gegen die Einwirkung der Feuerluft, so erhält man Roth und eine geeignete schwarze Farbe, wenn gleichzeitig reducirende Körper, wie Kohle oder Schwefel, darauf einwirken.

W. Salter (3) bespricht die Darstellungsweise gelber, rother, grüner und brauner *Thalliumfarben*, die sich durch ihre Eigenschaften zum Theil zu Palettefarben empfehlen.

M. Glasenapp (4) beschreibt die Herstellung einer hauptsächlich aus Schwefelblei und Leinölfirnifs sich zusammensetzenden dunkelgrauen, fast schwarzen *Farbe* von ausgezeichneter Deckkraft.

W. Reissig (5) empfiehlt zum Anstrich der Wände von Wohnräumen die alkoholische Lösung von stearinsaurem Na-

(1) Chem. Ind. 1878, 91. — (2) Chem. Ind. 1878, 55. — (3) Chem. Ind. 1878, 128. — (4) Dingl. pol. J. **227**, 194. — (5) Chem. Ind. 1878, 130.

trium, also gewöhnlicher Seife und mischt, wenn, wie in Spitälern oder in Stallungen für kranke Thiere hygienische Zwecke verfolgt werden, der Mischung gewisse desinficirende Stoffe bei.

Photographie.

Abney (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Entwicklung *photographischer Bilder* fortgesetzt.

(1) Phil. Mag. [5] 5, 61. — (2) JB. f. 1877, 1246.



Mineralogie.

Allgemeines: Krystallographie; Reactionen; Structurformeln.

Von A. Schrauf's (1) Atlas der *Krystallformen* erschien die fünfte (2) Lieferung, Cerussit bis Cyanit enthaltend.

H. C. Bolton (3) prüfte im weiteren Verlauf Seiner Untersuchungen über die *Wirkung organischer Säuren auf Mineralien* (4) im Ganzen 90 Species in 120 Exemplaren. In erster Linie kamen Citronensäure, Weinsäure und Oxalsäure zur Verwendung, in einzelnen Fällen auch Aepfelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure, Pyrogallussäure und Pikrinsäure. Er hofft, dafs sich diese Untersuchungsmethode auch zur quantitativen Analyse werde benutzen lassen und ist geneigt, einigen der genannten organischen Säuren eine grofse geologische Rolle zuzuschreiben, indem vielleicht manche der Reactionen, welche man bislang auf die ungenügend studirten Huminkörper zurückführte, sich vielmehr unter Mitwirkung der genannten Säuren vollziehen, Wir entnehmen der umfangreichen Arbeit die Schlufstabelle,

(1) Wien; Jahrb. Min. 1878, 205. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 1184. — (3) Chem. News 32, 14, 24, 65, 86, 98 u. 148. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 1249.

welche die unter Anwendung von Citronensäure enthaltenen Resultate zusammenfaſst.

Das feine Pulver ist in einer Lösung von Citronensäure löslich :

A. in der Kälte :

a. ohne Gasentwickelung : Brucit, Bleivitriol, Pyromorphit [1], Vivianit;

b. unter Entwickelung von Kohlensäure : Kalkspath, Dolomit [1], Ankerit [1], Gurhofian, Manganspath [1], Zinkspath [1], Witherit, Strontianit, Barytocalcit, Weiſsbleierz, Malachit, Kupferlasur;

c. unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff : Antimonglanz, Bleiglanz, Zinkblende, Magnetkies.

B. beim Kochen :

a. ohne Gasentwickelung : Rothzinkerz, Gyps [1], Apatit [1], Rothkupfererz, Limonit [1];

b. unter Entwickelung von Kohlensäure : Magnesit, Eisenspath, Pyrolusit [2], Wad [2], Hausmannit [2], Manganit [2], Psilomelan;

c. unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff : Buntkupfererz, Bournonit [1];

d. unter Gallertebildung : Willemit, Datolith, Pektolith, Kieselzink, Natrolith;

e. unter Abscheidung von Kieselsäure : Wollastonit, Chrysolith, Chondrodit [1], Kieselkupfer, Prehnit [1], Apophyllit [1], Kieselmangan, Analcim, Chabasit, Stilbit, Serpentin, Chrysotyl [1], Retinalith, Deweylith.

C. bei Zusatz von KNO_3 : Silberglanz, Kupferglanz, Eisenkies, Strahlkies, Rothnickelkies, Speiskobalt, Kupferkies, Ullmannit, Arsenkies, Fahlerz, Uranpecherz.

D. bei Zusatz von NH_4Fl : Olivin, Wernerit, Orthoklas, Albit, Labrador, Augit, Diopsid, Hornblende, Cyanit, Talk [1], Spodumen [1], Almandin, Epidot.

Unlöslich sind : Molybdänglanz, Zinnober, Magneteisen, Rotheisenstein, Chromeisenstein, Franklinit, Kryolith, Fluſsspath, Samarskit, Muscovit, Biotit, Ripidolith, Turmalin.

[1]) Nur schwer löslich, beziehungsweise zersetzlich. — [2]) Die Kohlensäure entsteht durch Zersetzung der Citronensäure.

Nach einer späteren Mittheilung (1) wandte Bolton, um die Zahl der zuletzt genannten unzersetzlichen Mineralien noch zu vermindern, ein Gemenge von Citronensäure und Jodkalium an, durch welches Zinnober, Magneteisen, Rotheisenstein und

(1) Separatabdruck aus Annals of the N. Y. Academy of Sciences; Chem. News **29**, 168.

Franklinit zersetzt wurden, so dafs von den geprüften 90 Species sich nur 9 als unangreifbar herausstellten.

L. Dieulafait (1) nimmt in weiterer Verfolgung Seiner Arbeiten (2) als *erste Quelle der Strontium- und Baryumverbindungen* die Urgesteine und ihre Mineralien an, für deren einige Er den Gehalt an Strontium und Baryum nachweist (Orthoklas, Oligoklas, Albit, Glimmer, Gneis, Granit, Syenit). Aus diesen sind die beiden Elemente unter Mitwirkung schwefelnder Stoffe (für deren Betheiligung Er das Mitvorkommen der Schwefelmetalle auf den Barytlagerstätten beweisend hält) ausgelaugt worden. Aus den Sulfuriden bilden sich kohlens. und schwefels. Strontium und Baryum, letzteres bedeutend schwerer in Wasser löslich, als ersteres. Den Meeren zugeführt schlugen sich die betreffenden Verbindungen gleichzeitig mit Gyps nieder, dessen Gehalt an Ammoniak und organischen Stoffen (3) wiederum Reductionen der Sulfate und dadurch gröfsere Transportfähigkeit derselben einleiten können, Processe, denen dann wieder Oxydirungen folgen. Wenn Dieulafait in dem Zusammenvorkommen von Schwefelmetallen mit Baryt die Entstammung auch der Metalle aus den Mineralien der Urgesteine als höchst wahrscheinlich annimmt, die experimentelle Stützung dieser Annahme aber auf später verschiebt, so ist an die Arbeiten Sandberger's (4) zu erinnern.

Gaudin (5) publicirt eine kurze Notiz über Seine Ansichten, die *atomistische Structur einiger Mineralien* (*Anatas, Scheelit, Molybdänblei, Smaragd*) betreffend.

Elemente.

K. Martin (6) beschreibt als Beitrag zur Streitfrage über die Hemiëdrie des *Diamanten* (7) einen Krystall der Combina-

(1) Compt. rend. **87**, 934. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 1370. — (3) Vgl. diesen JB. unter Meerwasser. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 1355. — (5) Compt. rend. **87**, 66. — (6) Zeitschr. geol. Ges. **30**, 521; im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 156. — (7) Vgl. JB. f. 1877, 1256.

tion mO . O, bei welchem aber die abwechselnden Oktaëderflächen physikalisch so verschieden beschaffen sind, daſs Er hemiëdrische Formen annimmt. Allerdings war der betreffende Krystall der einzige unter 50 Exemplaren, der die Hemiëdrie deutlich zeigte. — A. Sadebeck (1) hält hiergegen Seine Ansicht, der Diamant sei holoëdrisch, aufrecht.

F. A. Genth (2) analysirte vier Varitäten *gediegenen Tellurs* aus Colorado.

1. In Krystallen, oft Quarz einschliefsend, oder in Platten zwischen Erzgemengen, die aus Calaverit, Coloradoït, Eisenkies und einem vielleicht mit Roscoelith (s. daselbst) zu vereinigenden Mineral bestehen; Keystone-, Mountain-, Lion- und Dun-Ravengrube, Magnoliadistrict, Boulder County. — 2. Blasige, wie geschmolzen aussehende Masse, offenbar trotz scheinbarer Homogenität ein sehr inniges Gemenge von Tellur mit Quarz und Silicaten; vom Finder, Th. Berdell, mit dem besonderen Namen *Lionit* belegt; Mountain-, Liongrube. — 3. Sehr kleine, glänzende, stark verzerrte Krystalle in Hohlräumen von Quarz; Smugglergrube, Balleratdistrict, Boulder County. — 4. Probe des in gröfsten Massen (angeblich bis 12 kg schwer) vorkommenden Tellurs, körnig bis stängelig, in Hohlräumen und oberflächlich zu Tellurigsäureanhydrid oxydirt; John-Jaygrube, Centraldistrict, Boulder County in einer Tiefe von 9 bis 10 m :

	Te	Au	Ag	Hg	Cu	Pb	Fe	V_2O_3	X [1]	Summe
1.	96,91	0,60	0,07	Spur	—	—	0,78 [2]	0,49	1,15 [3]	100 [4]
2a.	55,86	1,38	0,25	—	—	—	—	—	41,52 [5]	99,01
b.	55,54	1,53	0,25	—	—	—	—	—	42,50 [6]	99,82
3a.	92,29	3,40	1,69	1,07	0,51	0,74	0,12	—	0,12 [7]	99,94 [8]
b.	93,64 [9]	2,18	1,15	1,34	0,43	1,02	0,18	—	0,06 [7]	100 [10]
4.	97,94	1,04	0,20	—	—	—	0,89	—	—	100,39 [11]

[1] Sonstiges. — [2] FeO. — [3] Al_2O_3, MgO, K_2O. — [4] Nach Abzug von 8,90 Proc. Quarz. — [5] Des Näheren : 34,72 Proc. SiO_2, 6,15 Proc. Al_2O_3 und Fe_2O_3, 0,17 Proc. MgO, 0,48 Proc. CaO. — [6] Des Näheren : 35,91 Proc. SiO_2, 6,14 Proc. Al_2O_3 u. Fe_2O_3, 0,19 Proc. MgO, 0,26 Proc. CaO. — [7] MgO. — [8] Nach Abzug von 28,04 Proc. Quarz. — [9] Aus der Differenz bestimmt. — [10] Nach Abzug von 65,24 Proc. Quarz. — [11] Nach Abzug von 14,08 Proc. Quarz, aber einschliefslich 0,32 Proc. Zn.

Spec. Gew. 1. = 6,275 ; 2. = 4,005.

Ueber das, vielleicht tellurische, *Eisen* von Ovifak vgl. unter Meteoriten.

(1) Zeitschr. geol. Ges. **29**, 605. — (2) Separatabdruck aus Contributions from the Laboratory of the University of Pennsylvania; Zeitschr. Kryst. **2**, 1; vgl. JB. f. 1877, 1256, wo zwei der betreffenden Analysen bereits publicirt wurden.

G. vom Rath (1) schildert eine *Kupfer*stufe vom Obern See, misst ein Hexakisoktaëder, dessen Winkel auf $^7/_2 O\, ^9/_5$ oder $^{18}/_5 O\, ^9/_5$ hinweisen und beschreibt Fortwachsungserscheinungen: auf die Pyramiden der Combination $\infty O \infty \,.\, \infty O\, ^5/_2$ sind kappenförmige Gebilde der Combination $\infty O \,.\, ^{18}/_5 O ^9/_5$ aufgesetzt.

A. Sadebeck (2) bespricht die Krystallotektonik des *Silbers*. — G. vom Rath (3) beschreibt eine der früher von Ihm (4) abgebildeten Goldplatte sehr ähnliche sternförmige *Silber*platte von Kongsberg.

E. Döll (5) gelangt in einem Vortrage zu dem Resultate, dafs sämmtliches *Gold*, welche immer die Lagerstätte sein möge, wässerigen Ursprungs ist.

Selenide; Telluride; Arsenide; Arseno-Sulfuride; einfache Sulfuride; Sulfosalze.

J. W. Mallet (6) analysirte den *Guanajuatit* (7) und fand:

Se	S	Bi	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	H_2O	Summe
31,64	0,61	59,92	2,58	Spur	3,47	1,16	99,68.

Da die analysirte Substanz neben der Selenschwefelwismuthverbindung 6,72 Proc. Halloysit, 0,56 Proc. Quarz und 0,18 Proc. hygroskopisches Wasser enthielt, da ferner der Schwefel nicht (wie Fernandez annahm) als Pyrit beigemengt, sondern als Vertreter des Selens vorhanden ist, so berechnet sich die procentliche Zusammensetzung zu 34,33 Proc. Se, 0,66 Proc. S und 65,01 Proc. Bi und das Atomverhältnifs Bi : Se : S = 310 : 432 : 21 oder Bi : (Se, S) = 310 : 453 = 2 : 2,922, der Formel Bi_2Se_3

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 169; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 880. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 298; im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 85. — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 12; im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 405. — (4) JB. f. 1877, 1258. — (5) Ueber die Entstehung des Goldes auf dessen Lagerstätten, Wien 1878. — (6) Sill. Am. J. [3] 15, 294; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 78. — (7) Vgl. JB. f. 1877, 1265.

entsprechend. Wenn Fernandez Seinem *Silaonit* (1) die Formel Bi_3Se giebt, so glaubt Mallet den hohen Wismuthgehalt auf beigemengtes gediegenes Metall zurückführen zu müssen.

H. D. Bruns (2) spricht sich in gleichem Sinne aus.

F. A. Genth (3) publicirt die Analysen, nach welchen Er Seinem *Calaverit* (4) die Formel $(Au_{7/8}Ag_{1/8})Te_2$ gegeben hatte. Das Material entstammt der Keystone- und Mountain Lion-Grube, krystallisirt undeutlich und unmeſsbar im rhombischen oder monoklinen Systeme, zeigt nur unvollkommene Spaltbarkeit und besitzt nach Abzug von Quarz, in welchem es in Schnüren und eingesprengt vorkommt, ein spec. Gewicht = 9,043. Die Entscheidung, ob *Krennerit* (4) nur eine goldreiche Varietät des Calaverits ist, muſs bei dem Mangel einer quantitativen Analyse des Krennerits noch offen bleiben.

	Au	Ag	Te	V_2O_3	FeO	X [1]	Summe
1 (gef.).	38,75	3,03	57,32	0,05	0,30	0,55	100
2 (gef.).	38,91	3,08	nicht	bestimmt			—
3 (ber.).	39,01	3,06	57,93	—	—	—	100.

1) Al_2O_3, MgO u. s. w.

Derselbe (5) begründet die Formel Seines *Coloradoït's* (6) durch die folgenden Analysen. Das Mineral ist derb, etwas körnig, mitunter (vermuthlich durch beigemengten Sylvanit) undeutlich stängelig, während weder Krystallisation noch Spaltbarkeit bemerkbar ist. Stets ist der Coloradoït mit Tellur, Tellurit, Gold, Sylvanit und Quarz sowie mit Oxydationsproducten innig gemengt; möglichst reine Proben ergaben ein spec. Gewicht = 8,627.

(1) Vgl. JB. f. 1877, 1265. — (2) Chem. News 39, 109. — (3) Separatabdruck aus Contributions from the Laboratory of the University of Pennsylvania; Zeitschr. Kryst. 2, 6; im Ausz. Dingl. pol. J. 227, 98. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 1264. — (5) Separatabdruck aus Contributions from the Laboratory of the University of Pennsylvania; Zeitschr. Kryst. 2, 4; im Ausz. Dingl. pol. J. 227, 98. — (6) Vgl. JB. f. 1877, 1265. Die Formel erfordert 60,98 Proc. Quecksilber und nicht, wie dort angegeben, 60,89 Proc.

1. bis 5. Keystonegrube. — 6. und 7. Smugglergrube, Balleratdistrict, aus 2,5 bis 3 m Tiefe. Gold und Silber kamen in den beiden letzten Analysen deshalb nicht in Abzug, weil sie Genth anfänglich für wesentliche Bestandtheile hielt.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Quarz	28,50[1])	46,88[1])	25,18[1])	8,46[1])	20,72[1])	2,90[1])	3,05[1])
Au						8,46	7,67
Ag	—	—	—	—	—	2,42	7,18
Cu	—	—	—	—	—	Spur	0,16
Zn	—	—	—	—	—	"	0,50
Fe	—	—	—	—	—	1,35	0,92
Hg	56,33	52,28	51,48	49,80	45,63	55,80	48,74
Te	43,81	42,95	44,25	46,74	50,05	36,24	34,49
Al_2O_3, Fe_2O_3	Spur	2,44	nicht	bestimmt		—	—
V_2O_3	"	0,70	"	"		—	—
MgO	"	0,11	"	"		—	—
CaO	"	0,84	"	"		—	—
K_2O	"	Spur	"	"		—	—
Summe	100,14	99,32	—	—	—	99,27	99,66.

[1]) Vor der Summirung in Abzug gebracht.

Hiernach würden die Proben bestehen aus :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
HgTe	92,38	85,74	84,43	81,67	74,88	91,51	79,93
Te	7,76	9,49	11,80	14,87	20,85	—	—

Aus noch tieferen Theilen der Smuggler-Grube entnommenes Material bestand fast nur aus gediegenem Tellur mit 1,75, beziehungsweise 2,20 Proc. Coloradoït. — Derselbe (1) giebt ferner Nachricht, dafs nach einer von A. Raht ausgeführten Löthrohranalyse *Hessit* (2) auf der Kearsage-Grube, Dry Cañyon, Utah, vorkommt. A. Raht fand neben viel Tellur 58,790 Proc. Silber und nur 0,103 Proc. Gold. — A. Schrauf (3) veröffentlicht eine krystallographische Monographie der Tellurerze Siebenbürgens. Ohne die zahlreichen Winkelmessungen reprodu-

(1) Separatabdruck aus Contributions from the Laboratory of the University of Pennsylvania; Zeitschr. Kryst. 2, 8. — (2) Vgl. JB. f. 1868, 1000. — (3) Zeitschr. Kryst. 2, 209; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 862; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 555.

ciren zu können, geben wir nur die resultirenden krystallographischen Constanten.

Sylvanit : monoklin, a : b : c = 1,63394 : 1 : 1,12653 ; β = 90°25'. Vom *Schrifterz* werden drei Typen unterschieden, je nachdem die Durchkreuzungen unter 69°44', 55°8' oder 90° stattfinden.

Krennerit (Weifstellur, Müllerin, Gelberz) : rhombisch, a : b : c = 0,93961 : 1 : 0,50738.

Nagyagit : rhombisch oder monoklin mit einem Neigungswinkel = 90° ± 1°, jedenfalls nicht quadratisch; a : b : c = 0,2807 : 1 : 0,2761.

Tellursilberglanz (Hessit, Petzit), Ag_2Te : tesseral.

Tellursilberblende (Stützit), neue Species, vermuthlich Ag_4Te : monoklin, a : b : c = 1,73205 : 1 : 1,25829; β = 89°33'.

J. B. Hannay (1) bezieht die Zusammensetzung von Krystallnadeln, in Arsen eingewachsen, deren Analyse 81,37 Proc. Ag und 18,43 Proc. As (Summe = 99,80) ergab, auf die Formel Ag_3As, die 81,2 Proc. Ag und 18,8 Proc. As erfordert. Er benennt das vermuthlich von Freiberg stammende Mineral *Arsenargentit*.

P. Groth (2) beschreibt hemiëdrische Formen am *Speiskobalt*.

A. Arzruni (3) liefert eine Reihe von krystallographischen und chemischen Untersuchungen kobalt-, nickel- und antimonfreier *Arsenkiese*. Die folgende Tabelle, in welche auch die Resultate anderer Forscher, soweit sich die Arbeiten gleichzeitig chemisch und krystallographisch verwerthen ließen, aufgenommen wurden, zeigt, daß der Arsenkies weder der Formel $FeAs_2$ + FeS_2, noch $Fe(As, S)_2$ gehorcht, daß aber zwischen Wachsen des Prismenwinkels und Zunahme des Gehalts an Schwefel ein gesetzmäßiger Zusammenhang vorliegt. Der Gehalt an Arsen wurde aus der Differenz bestimmt.

1. Reichenstein; mit sehr wenig Material ausgeführte Analyse. — 2. Marienberg; wegen Geringfügigkeit des Materials nicht analysirt. — 3. Mitterberg bei Mühlbach, Salzburg; die Analyse nach C. v. Hauer reproducirt. — 4. Freiberg; die chemische Untersuchung mußte sich auf Constatirung der Abwesenheit von Kobalt beschränken; äußerlich war die Varietät gewissen

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 109. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 865. — (3) Zeitschr. Kryst. 2, 430; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 860.

kobaltreichen Abarten sehr ähnlich. — 5. Hohenstein, Sachsen; Controlanalysen, von Balson ausgeführt, ergaben 19,76 Proc. S, 34,49 und 34,64 Proc. Fe, 45,16 und 45,62 Proc. As. — 6. Ehrenfriedersdorf; konnte nicht analysirt werden. — 7. Ehrenfriedersdorf; Breithaupt's *Plinian*, nach Arzruni nicht monoklin, sondern rhombisch; Analyse nach Plattner reproducirt. — 8. Joachimsthal (vgl. JB. f. 1877, 1259; f. 1876, 1219). — 9. Freiberg (Grube Morgenstern, Himmelfahrt u. s. w.), durch eingewachsenen Bleiglanz verunreinigt, so dafs von der Analyse der Gehalt an Blei nebst entsprechender Menge Schwefel abgezogen werden mufste; Mittelwerthe aus 20,934 und 20,728 Proc. S, 35,017; 35,064 und 34,997 Proc. Fe. Eine von Gutknecht ausgeführte Arsenbestimmung ergab 43,9 Proc. — 10. Binnenthal; neues, bisher nur von Th. Engelmann (vgl. diesen JB. unter Dolomit) erwähntes Vorkommen.

	Axenverhältnisse :	Winkel :			Fe	S
	ă : b̄ : c	∞P	P̄∞	P̆∞		
1.	0,67092 : 1 : 1,18876	67°48′	58°58′	80°9′	34,680	18,051
2.	0,67324 : 1 : 1,18798	67°54′	59°5′	80°11′	—	—
3.	0,67430 : 1 : 1,18820	67°59′	59°9′	80°10′	32,52	21,36
4.	0,67684 : 1 : 1,19351	68°11′	59°7′	79°55′	—	—
5.	0,67726 : 1 : 1,18817	68°13′	59°22′	80°10′	35,07	19,41
6.	0,67811 : 1 : 1,19207	68°17′	59°15½′	79°59′	—	—
7.	0,67960 : 1 : 1,19712	68°24′	59°10′	79°45′	34,46	20,08
8.	0,68215 : 1 : 1,17183	68°36′	60°21½′	80°57′	—	—
9.	0,68279 : 1 : 1,14609	68°39′	61°34′	82°13′	35,026	20,881
10.	0,68964 : 1 : 1,19422	69°11′	60°1′	79°58′	34,918	22,472.

Spec. Gew. : 1. = 5,898; 5. = 6,192; 7. = 6,30; 9. = 6,085; 10. = 6,091.

H. How (1) fand im *Arsenkies* von Montagu, Halifax County, Neuschottland, 0,09 Proc. Kobalt, in dem von Lunenburg County, 80 km südwestlich vom vorigen Fundorte, Spuren von Kobalt und Nickel. — Ueber Verwachsungen mit Eisenkies siehe daselbst.

A. Sadebeck (2) behandelt die krystallographischen Eigenschaften des *Markasits*. Seine Messungen ergaben die von sonstigen Angaben nicht unbedeutend abweichenden Werthe ∞P = 105°5′; P̆∞ = 78°2′; ă : b̄ : c = 0,7661 : 1 : 1,2341.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 109. — (2) Berl. Acad. Ber. 1878, 15; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 626; Jahrb. Min. 1878, 525.

An Typen werden unterschieden die Schemnitzer Krystalle der Combination P . ∞P . P̌∞ . P̄∞ . 0P (der regulären : O . ∞O . ∞O∞ nicht unähnlich), Kammkiese und Speerkiese. Für die Zwillinge gelten die beiden Gesetze : Zwillingsebene ∞P und Zwillingsebene P̄∞. Regelmäſsige Verwachsungen mit *Eisenkies* sind orientirt entweder dadurch, daſs die Hauptachse des Markasits und die Kante zwischen ∞P und 0P zwei Achsen des Eisenkieses parallel läuft oder 0P ist zu ∞O∞ und die Brachydiagonale zu einer Diagonale von ∞O∞ parallel. Nach dem letzteren Gesetze kommen auch Verwachsungen zwischen Eisenkies und Arsenkies vor (1).

J. Krenner (2) beschreibt *Zinnober* von Mernyik, Zempliner Comitat; E. Bertrand (3) nadelförmige Krystalle (∞R . $^4/_5$R), auf Metacinnabarit (4) aufsitzend von der Redington Mine, Lake County, Californien.

A. Sadebeck (5) vertheidigt Seine krystallographischen Arbeiten über *Zinkblende* (6) gegen Angriffe P. Groth's (7).

J. B. Hannay (8) benennt zwei neue Schwefelverbindungen : 1. *Plumbomanganit* (Nr. 1), 3 Mn_2S, Pb S (Nr. 2), vermuthlich vom Harz, mit Silberglanz und Quarz auf Gneis; 2. *Youngit*, theils bleiglanzähnliche Aggregate (Nr. 3), nach der Formel 6 ZnS, 2 MnS, Pb S (Nr. 4), theils grobkrystallinische Partien (Nr. 5 bis 7), nach der Formel 24 ZnS, 5 Pb S, 5 MnS, 2 FeS (Nr. 8) zusammengesetzt. In dem unten citirten Referate spricht P. Groth die wohl an Gewiſsheit grenzende Vermuthung aus, daſs es sich um mechanische Gemenge handelt.

(1) Ann. Phys. [2] 5, 576. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 304 (Corresp.). — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 199 (Corresp.); im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 657. — (4) Vgl. JB. f. 1870, 1278. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 30, 573. — (6) Vgl. JB. f. 1869, 1194; f. 1871, 1186. — (7) Die Mineraliensammlung der Universität Straſsburg, 1878. — (8) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 110.

	Zn	Pb	Mn	Fe	S	Summe	Spec. Gew.
1 (gef.).	—	30,68	49,00	—	20,73	100,41	4,01
2 (ber.).	—	31,13	49,62	—	19,25	100	—
3 (gef.).	40,07	20,92	11,13	—	28,85	100,97	3,62
4 (ber.).	39,26	20,78	11,05	—	28,91	100	—
5 (gef.).	38,46	24,22	6,93	2,83	27,50	99,94	3,59
6 (gef.).	37,92	24,58	6,77	2,80	26,93	99,00	
7 (gef.).	37,75	22,18	7,00	3,14	28,99	99,06	
8 (ber.).	37,81	25,01	6,64	2,71	27,83	100	—

A. Streng (1) stellte an Krystallen des *Magnetkieses* von der Grube Dolores I am Berge von Chanarcillo, Nordchile, und von Kongsberg Messungen an, die, wenn auch geringe, Abweichungen von hexagonalen Formen ergeben und auf rhombische Drillinge gedeutet werden (2). — H. How (3) bestimmte den Nickelgehalt einiger nordamerikanischer Magnetkiese und fand, daſs der Magnetismus mit steigendem Gehalt an Kobalt und Nickel abnimmt. Magnetkies von Cape Breton Island, Neuschottland, enthielt 0,36 Proc. Ni, von Nictans, Annapolis County, Neuschottland, 0,10 Proc. Ni mit einer Spur Co, von Latite, Neubraunschweig, 0,09 bis 0,80 Proc. Ni und Co. Eine vollständige Analyse des Magnetkieses von Lowell, Massachusetts, ergab:

S	Fe	Ni	X[1]	Summe
33,91	53,75	2,41	9,93	100.

[1]) Gangart und Verlust.

Ueber ein *Eisensulfid* aus Colorado vergleiche diesen JB. unter „Tellurate".

C. Vrba (4) nennt ein dem Sternbergit nahe verwandtes Mineral, das auf dem Geistergange und dem Hildebrandgange zu Joachimsthal vorkommt, *Frieseït*. Die Krystalle, welche zum Theil V. v. Zepharovich maſs, ergaben die rhombischen Flächen 0P, ∞P̆∞, 3P̆∞, ½P̆∞, Zwillingsbildungen mit ∞P

(1) Jahrb. Min. 1878, 925. — (2) Vgl. diesen JB. unter „Silberkies". — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 108. — (4) Zeitschr. Kryst. 2, 153; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 531; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 173.

als Zwillingsebene und die Achsenverhältnisse 0,5969 : 1 : 0,7352. Diefs entspricht u. A. dem Winkel 59°9'49" für die Säule, welcher für Sternbergit = 60°30', für Argentopyrit = 60°20' und für Argyropyrit = 59°38' angegeben wird. Die von K. Preis ausgeführte Analyse ergab die Werthe unter Nr. 1, welche von Vrba auf die empirische Formel $Ag_6Fe_{18}S_{26}$ (Nr. 2) und auf die Constitutionsformel $3\,Ag_2S$, $3\,FeS$, $10\,FeS_2$ bezogen wird, letztere, weil die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasserstoff entwickelt.

	S	Ag	Fe	Summe	Spec. Gew.
1 (gef.).	37,4	29,1 [1])	33,0	99,5	4,217
2 (ber.).	37,68	29,35	32,97	100	—

[1]) Eine zweite Bestimmung ergab 29,2.

A. Streng (1) fand, dafs die von Ihm (2) als Magnetkies beschriebenen Krystalle von Andreasberg einem rhombisch mit hexagonalem Typus krystallisirenden *Silberkies* angehören, dessen Analyse (Nr. 1) der Formel Ag_2S, Fe_4S_5 (Nr. 2) entspricht.

	Ag	Cu	Fe	S	Summe	Spec. Gew.
1 (gef.).	32,89	0,19	35,89	30,71	99,68 [1])	4,18
2 (ber.).	34,18	—	35,44	30,38	100	—

[1]) Das Original giebt fälschlich 99,74 an. F. N.

Streng fafst die Silberkiese als Verbindungen der Formel $Ag_2S + x\,Fe_nS_m$ zusammen, worin x innerhalb bestimmter Grenzen (bei den discutirten Analysen zwischen 3,92 und 5,72) schwankt und m meist = n + 1 ist (mit Ausnahme des *Frieseïts)*. Die Zusammenstellung der Formen zeigt die Möglichkeit einer Isomorphie von Magnetkies (als rhombisch krystallisirend und als Fe_nS_{n+1} betrachtet), Silberkies und Kupferglanz (beziehungsweise Akanthit).

Derselbe (3) beschreibt *Rothgiltigerz* und zwar sowohl *lichtes* als *dunkles* von der Grube Dolores I am Berge von Chanarcillo, Nordchile. Während die Krystalle des letzteren

(1) Jahrb. Min. 1878, 686 u. 785; vgl. hierzu die Bemerkung A. Frenzel's in Jahrb. Min. 1879, 57; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 96. — (2) Vgl. JB. f. 1875, 1202. — (3) Jahrb. Min. 1878, 897.

genauere Messungen nicht zuliefsen, wurden an ersterem als neu — $2R^{3}/_{2}$ und $R^{16}/_{3}$ ($R^{17}/_{3}$ wird schon angegeben) beschrieben und a : c = 1 : 0,80339 bestimmt. Das Dunkelrothgiltig stellte sich bei der chemischen Untersuchung als eine ächte Mittelspecies, der Formel Ag_3AsS_3, $3Ag_3SbS_3$ entsprechend heraus. Die Analyse ergab nämlich :

Ag	Sb	As	S	Summe
60,58	18,47	3,80	18,17	100,97.

Kleine Krystalle von *Feuerblende* von demselben Fundorte erwiesen sich nach Form und optischem Verhalten als rhombisch mit dem Achsenverhältnifs ǎ : ƀ : c = 0,3706 : 1 : 0,1944.

A. Weisbach's (1) Arbeit über *Miargyrit* (2) wird reproducirt.

K. Vrba (3) untersuchte *Freieslebenit* und *Diaphorit* (4). Er fand, dafs die von V. v. Zepharovich angegebenen Differenzen im specifischen Gewichte beider Substanzen nicht bestehen : Freieslebenit = 6,035 bis 6,051; Diaphorit = 6,038 bis 6,044. Von Th. Morawski ausgeführte Analysen ergaben folgende, der Formel $\overset{II}{R}_5Sb_4S_{11} = 5\overset{II}{R}S, 2Sb_2S_3$, worin $\overset{II}{R} = Ag_2$: Pb = 5 : 7 entsprechende Werthe.

1. Freieslebenit von Hiendelaencina. — 2. Diaphorit von Prsibram. — 3. Formel.

	Ag	Pb	Cu	Sb	S	Summe
1 (gef.).	23,31	31,88	0,13	25,64	18,90	99,86
2 a (gef.).	23,53	31,42	—	25,92	18,51	99,38
b (gef.).	23,19	30,70	nicht	bestimmt		—
3 (ber.).	23,76	31,89	—	25,77	18,58	100.

H. Bücking (5) fand am *Freieslebenit* von Hiendelaencina eine Reihe neuer Flächen, wodurch sich die Gesammtzahl der Formen des betreffenden Fundorts auf 19, des Freieslebenits überhaupt auf 30 erhöht. Auch wurden die beiden neuen Zwil-

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 55. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 1266. — (3) Zeitschr. Kryst. 2, 152. — (4) Vgl. JB. f. 1871, 1137. — (5) Zeitschr. Kryst. 2, 424; im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 161.

lingsgesetze : Zwillingsebene eine Hemipyramide und Zwillingsebene eine Prismenfläche beobachtet, während die von V. v. Zepharovich (1) beschriebene Verwachsung nach ∞P∞ nur einmal gefunden wurde.

B. Rösing (2) analysirte ein besonders reines *Zundererz* von Clausthal, das nur mit Quarz und Kalkspath gemengt war und nach Abzug dieser Verunreinigungen die Werthe unter Nr. 1 ergab. Diefs führt zur Formel $Pb_4Sb_6S_{17} = 8 PbS, 2 Sb_2S_3 . 4 Sb_2S_5$. Rösing ist geneigt, das Erz als letzten Rest eines stark zersetzten Minerals, etwa eines antimonhaltigen Bleiglanzes zu betrachten.

	Pb	Cu	Ag	Fe	[illegible]	Sb	S	Summe
1 (gef.).	83,41	0,58	0,05	1,66	Spur	36,81	27,49	100
2 (ber.).	83,54	(0,58)	(0,05)	(1,66)	—	36,81	27,36	100.

W. J. Lewis (3) beobachtete am *Dufrenoysit*, Damour (*Binnit*, vom Rath) die Flächen ∞O∞, ∞O, 2O2, O, 4O4, 6O6, 7O7, 10O10, 3/2O, 3O3/2, von denen 4O4, 6O6, 7O7, 10O10 und 3/2O hemiëdrisch entwickelt waren.

Derselbe (4) mafs einen *Jordanit*krystall vom Binnenthal und beschreibt 2/5P, 2/5P∞, 2/3P̂∞, 3/2P̌3, ∞P̌3 als neue Flächen.

A. Sadebeck (5) erweitert Seine (6) Mittheilungen über gesetzmäfsige Verwachsungen zwischen *Fahlerz* und *Kupferkies*.

Oxyde. — Hydroxyde. — Oxydhydrate.

P. Klien (7) konnte die von Blomstrand (8) angegebene Eigenschaft des *Manganosit*, mit rother Farbe durchscheinend

(1) Vgl. JB. f. 1871, 1187. — (2) Zeitschr. geol. Ges. **30**, 527; im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 157. — (3) Phil. Mag. [5] **5**, 148; Zeitschr. Kryst. **2**, 192 (Corresp.). — (4) Phil. Mag. [5] **5**, 142; Zeitschr. Kryst. **2**, 191 (Corresp.). — (5) Ann. Phys. [2] **5**, 578. — (6) Vgl. JB. f. 1872, 1095. — (7) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 750. — (8) Vgl. JB. f. 1875, 1209.

zu sein, nicht beobachten, sondern fand ihn im reflectirten, ebenso wie im durchscheinenden Lichte dunkel smaragdgrün. Da das Mineral leicht zu Oxyd sich umwandelt, so gab vielleicht eine dünne Oxydationshaut zu der irrthümlichen Angabe Veranlassung. Aus Seinen Aetzversuchen schliefst Klien, dafs die Subindividuen der hexaëdrischen Spaltungsstücke Ikositetraëder sind.

P. v. Jeremejew (1) beschreibt *Korund* in dreierlei Krystalltypen: rhomboëdrische (R . ∞P2 . 0R, bisweilen noch $^4/_3$P2 und $^1/_5$R), pyramidale ($^4/_3$P2 . R . ∞P2 . 0R) und fafsförmige ($^{28}/_3$P2, 4P2 und $^4/_3$P2 fast im Gleichgewicht R, 0R und ∞P2 kleiner). Notizen über die Herkunft vergleiche unter „Spinell". — Derselbe (2) beschreibt ferner Zwillinge der Combination $^{28}/_3$P2 . $^4/_3$P2 . 0R, nach R verwachsen, beide Individuen entweder vollkommen ausgebildet, oder verkümmert. Erstere stammen aus dem Goldsande des Káménka- und Sjanárka-Baches, letztere (im sog. *Soimonit*) aus der Umgegend der kyschtimschen Grube, Süd-Ural. — Nach G. Tschermak (3) zeigen gewisse Korunde ein mit ihrem äufseren, an monokline Formen erinnernden Habitus übereinstimmendes optisches Verhalten.

H. Bücking (4) giebt in einem Nachtrage zu Seiner (5) Arbeit über *Eisenglanz* und *Titaneisen* noch sieben für diese Mineralien neue Formen an. — A. Sadebeck (6) bekämpft Bücking's Annahme der Tetartoëdrie für Titaneisen. — Ueber ein angebliches, rhombisch krystallisirendes Titaneisen vgl. diesen JB. unter „Pseudobrookit (Brookit)."

A. Websky (7) theilt nach einer von Thalheim herrührenden Kartenskizze Details über den ergiebigen Steinbruch von Gleinitz bei Jordansmühl, Schlesien, den Fundort der bekannten *Hyalite*, mit. — M. Schuster (8) analysirte einen

(1) Zeitschr. Kryst. **2**, 504 (Corresp.). — (2) Zeitschr. Kryst. **2**, 505 (Corresp.). — (3) Min. Petr. Mitth. [2] **1**, 362; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 224. — (4) Zeitschr. Kryst. **2**, 416. — (5) Vgl. JB. f. 1877, 1272. — (6) Jahrb. Min. 1878, 287. — (7) Zeitschr. geol. Ges. **30**, 535. — (8) Min. Petr. Mitth. [2] **1**, 371.

gelblichweifsen *Halbopal*, das Zersetzungsproduct eines Trachyts von der Klause bei Gleichenberg:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O
74,45	10,81	0,86	0,87	0,72	2,87	0,93	9,30.

Summe = 99,81. — Spec. Gew. = 2,255.

Die Analyse bezieht sich auf Material bei 100° getrocknet; bis zu dieser Temperatur verlor die Substanz 3,23 Proc. Wasser.

Nach A. v. Lasaulx' (1) optischen Untersuchungen ist der *Tridymit* nicht hexagonal, sondern triklinisch. Die Formen stehen jedoch rhombischen mit einem Prismenwinkel = 60° sehr nahe und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs *Asmanit* (∞ P = 59°40') mit Tridymit identisch ist. — M. Schuster (2) kommt für den Tridymit aus den Euganeen zu demselben Resultate. — A. Koch (3) analysirte Tridymit aus dem Andesit des Aranyer Berges, Siebenbürgen und fand:

SiO_2 [1])	TiO_2 [2])	Fe_2O_3 Al_2O_3	CaO	MgO	X [3])	Spec. Gew.
96,76	1,05	1,98	0,97	0,42	0,84	2,48.

1) Aus der Differenz. — 2) Etwas eisenhaltig. — 3) Glühverlust.

Die Verunreinigungen und die auffallende Höhe des specifischen Gewichts werden auf beigemengten Pseudobrookit (4) zurückgeführt. — Nach F. Sandberger (5) enthalten Quarzkrystalle von der Friedrich-Christiangrube, bei Schapbach, Schwarzwald, hirsekorngrofse Kugeln und Halbkugeln aus Opal, der mit einem Kranze von Tridymitkryställchen umgeben ist. — P. Hautefeuille (6) erhielt bei längerer Schmelzung amorpher Kieselsäure in Natriumwolframiat einen krystallinischen, theilweise krystallisirten Sand, dessen specifisches Gewicht (2,30 bei 16°) und optische Eigenschaften auf Tridymit hinwiesen, für welchen vom Rath 2,296 bis 2,326 Dichtigkeit angiebt. Wendet man

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 253; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 408 u. 752; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 888. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 71; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 533. — (3) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 343. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1214. — (5) Jahrb. Min. 1878, 47. — (6) Compt. rend. 86, 1133; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 432; Phil. Mag. [5] 6, 78.

eine 1000° bedeutend übersteigende Temperatur an, so bildet sich vorübergehend ein Silicat, aus dem sich aber der Tridymit abscheidet, sowie die Temperatur auf 1000 bis 900° sinkt. Wählt man eine Temperatur von 750° und verlängert die Einwirkung auf mehrere Hundert Stunden, so erhält man *Quarz* (1) in flächenreichen Krystallen von pyramidalem Typus; läfst man die Temperatur öfters zwischen 800 bis 950° oscilliren, so resultiren Gemenge von Quarz und Tridymit, um so reicher an Quarz, je häufiger man die Temperatur wechselt. Die Analysen ergaben 3 Prom. Natron und Spuren von Wolframiat. Das specifische Gewicht eines etwa zu gleichen Theilen aus Quarz und Tridymit bestehenden Gemenges betrug 2,46 und liefs sich durch Anwendung der von Thoulet (2) vorgeschlagenen Trennungsmethode bis zu 2,61 erhöhen (Quarz = 2,65). — G. vom Rath (3) mafs an Quarz aus den Poren eines sphärolithischen Rhyoliths von Kremnitz R, ∞R, ${}^{13}/_{9}$R (neu), $\frac{{}^{3}/_{2}P\,{}^{3}/_{2}}{4}$. — H. Baumhauer (4) stellte Aetzversuche an Quarzkrystallen vermittelst geschmolzenen Aetzkali's an. Die gewonnenen Flächen (mefsbar sind $\frac{-P\,{}^{7}/_{6}}{4}$ und $\frac{\infty P\,{}^{4}/_{3}}{4}$) unterscheiden sich von denen, welche bei der Anwendung von Flufssäure als Aetzmittel entstehen. Indem wir wegen des Details auf das Original verweisen, heben wir nur noch hervor, dafs der Verfasser eine Methode angiebt, rechte und linke Krystalle unter dem Mikroskope nach der Lage der Unebenheiten auf —R zu unterscheiden und dafs Er die ungleiche Beschaffenheit der abwechselnden Prismenflächen (von Rose als Hemimorphismus gedeutet) auf das Auftreten spitzer Rhomboëder zurückführt. — E. Schuhmacher (5) schildert Wachsthumserscheinungen an Quarzen aus den sog. Krystallgruben von Krummendorf bei Strehlen,

(1) Compt. rend. 86, 1194; Phil. Mag. [5] 6, 78. — (2) Vgl. diesen JB. unter „Geologie". — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 99; Jahrb. Min. 1878, 528. — (4) Zeitschr. Kryst. 2, 117; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 655. — (5) Jahrb. Min. 1878, 822.

Schlesien. — Auch F. Scharff (1) behandelt den Quarz in gleichem Sinne. — J. Lehmann (2) fand pyrogene Quarze in den Laven des Laacher See's. Sie sind durch Einschmelzen saurer Gesteine entstanden, treten mit neugebildetem Augit und Glassubstanz in Drusen auf und zeigen $\pm R$, $\pm {}^3/_2 R$, $\pm 2R$, ∞R. In den Hohlräumen eines Sandsteineinschlusses fand sich, wie früher (3) schon erwähnt wurde, Quarz neben Tridymit, ersterer mit stark glänzender Basisfläche. — A. Schmidt (4) bespricht Umwandlungen des *Hornsteins* in eine poröse, leicht zerreibliche Masse, die in Südwestmissouri in solchen Mengen vorkommt, daſs sie als Polirstein unter dem Namen *Tripoli* in den Handel kommt. Da der frische Hornstein nach zehnstündiger Digestion mit Kalilauge 45,9 Proc. amorpher Kieselsäure abgab, so scheint die Umwandlung des Hornsteins auf einem ähnlichen Proceſs zu beruhen.

O. Meyer (5) beschreibt mikroskopische *Zirkon*zwillinge der Combination $\infty P . P$, nach $P\infty$ verwachsen, aus den Hornblende-, Glimmer- und Kalkglimmerschiefern des Gotthardtunnels. — E. Hussak (6) fand in denselben Gesteinen polysynthetische Zwillinge, die nach einer späteren Notiz auch O. Meyer (7) beobachtete.

V. Hansel (8) publicirt Notizen über *Rutil*krystalle von Modriach, westlich von Ligist (in Quarzausscheidungen des Gneises, 2 bis 3 cm groſs, $P . P\infty . \infty P . \infty P\infty$, mitunter $P3$ und $\infty P {}^3/_2$), von Gastein und von Bruck a. d. Mur.

A. Koch (9) bezeichnet als *Pseudobrookit* ein Mineral, das in Krystallformen, welche an Brookit erinnern, auf Klüften des Andesits vom Aranyer Berge, Siebenbürgen, vorkommt und nach einer mit sehr wenig Material (0,1005 g) ausgeführten

(1) Jahrb. Min. 1878, 168. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 320. — (3) Vgl. JB. f. 1875, 1206. — (4) Jahrb. Min. 1878, 719. — (5) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 410. — (6) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 277. — (7) Zeitschr. geol. Ges. 30, 352. — (8) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 97; Jahrb. Min. 1878, 528. — (9) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 78; ausführl. Min. Petr. Mitth. [2] 1, 344; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 306; Jahrb. Min. 1878, 652.

Analyse von Koch als rhombische Modification des Titaneisens aufgefafst wird. — P. Groth (1) corrigirt in Seinem Referate die krystallographischen Angaben Koch's und zeigt, dafs bei entsprechender Wahl der Achsen die krystallographischen Elemente denen des Brookits so nahe stehen, dafs es sich möglicher Weise nur um eine eisenreiche Varietät des *Brookits* handelt. Die Analyse ergab:

TiO_2	Fe_2O_3 [1])	CaO [2])	MgO [2])	X [3])	Summe	Spec. Gew.
52,74	42,29	4,28		0,69	100	4,98.

[1]) Mit etwas Al_2O_3, zum Theil als FeO. — [2]) Aus der Differenz bestimmt. — [3]) Glühverlust.

Nach F. A. Genth (2) findet sich der bisher nur aus Siebenbürgen bekannte *Tellurocker* auch auf den Keystone-, Smuggler- und John Jay-Gruben, Boulder County, Colorado, in bald einzelnen, bald büschelförmig gruppirten, meist prismatischen, mitunter spitzpyramidalen und nach einer Richtung spaltbaren Krystallen (vermuthlich des rhombischen Systems) in Höhlungen und Rissen des gediegenen Tellurs.

J. Strüver (3) beschreibt polysynthetische *Spinell*zwillinge. Zahlreiche Messungen ergaben Winkel, welche nur wenig von den für ein tesserales System berechneten abweichen (Differenz + 1'24" bis — 1'28"). Da die Abweichungen der an einem einfachen Krystall vorgenommenen Messungen noch geringer sind (108 Messungen ergaben im Mittel O zu O über die Kante 109°28'16", dem rhombischen Werthe gleich, O zu O über das Eck, Tetraëderkante = 70'31'36", 8" zu klein), „so dürfte feststehen, dafs wir vom geometrischen Standpunkte das Mineral als regulär zu betrachten haben." Die Ursache der etwas mehr abweichenden Winkel der Zwillinge wird in der Zwillingsbildung selbst zu suchen sein. — P. v. Jeremejew (4) veröffentlicht eine Notiz über *Spinelle* von verschiedener Färbung, an denen

(1) Zeitschr. Kryst. **2**, 306. — (2) Separatabdruck aus Contributions from the Laboratory of the University of Pennsylvania; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **2**, 7; Jahrb. Min. 1878, 74. — (3) Zeitschr. Kryst. **2**, 480; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 865. — (4) Zeitschr. Kryst. **2**, 504 (Corresp.).

von seltenen oder neuen Flächen 2O, ∞O, 3O3 und $^4/_3$O$^4/_3$ beobachtet wurden. Die Krystalle, mit denen Korund (1) und abgerollte Quarze und Feldspathe vorkommen, wurden in Taschkent angekauft und stammen vermuthlich aus dem Thian-Schan-Gebirge. — J. H. S. Aumann (2) erhielt durch Zusammenschmelzen von 25,46 g MgO mit 8,7 g metallischem Aluminium neben 1,040 g Magnesium und 1,024 g Thonerde 0,771 g oktaëdrische Krystalle, deren Analyse 28,99 Proc. MgO und 70,81 Proc. Al_2O_3 (Summe 99,80) ergab. Es entspricht diefs einem Verhältnisse : MgO : Al_2O_3 = 725 : 689, also sehr nahe der Spinellformel.

A. E. Nordenskiöld (3) publicirt G. Lindström's Analyse des *Jacobsits* (4) Långban, der Formel $Mn(Fe, Mn)_2O_4$ entsprechend :

Fe_2O_3	Mn_2O_3	MnO	MgO	CaO	P_2O_5	X [1])	Pb
58,89	6,96	29,98	1,68	0,40	0,06	2,17	1,22

1) Unlöslich. — Summe = 100,81.

Derselbe (5) nennt ein regulär (∞O∞ . O . ∞O) krystallisirendes, schwärzlichbraunes bis schwarzes Mineral aus dem Feldspath von Garta bei Arendal *Cleveït*. Eine von G. Lindström ausgeführte Analyse ergab die Werthe unter Nr. 1, die nach Abzug des Kalkes und der Magnesia (von beigemengtem Kalkspath herrührend), sowie des Unlöslichen sich zu Nr. 2 corrigiren.

	U_2O_3	UO	PbO	Fe_2O_3	Y_2O_3	Er_2O_3	X [1])	ThO_2
1 (gef.).	40,60	23,07	10,92	1,02	9,99		2,25	4,60
2 (corr.).	42,04	23,89	11,31	1,05	6,87	3,47	2,33	4,76

	CaO	MgO	H_2O	CO_2	Y [2])	Summe	Spec. Gew.
1 (gef.).	0,86	0,14	4,96	Spur	2,84	100,75	7,49 bei 20°
2 (corr.).	—	—	4,28	—	—	100	—

1) Ceriumoxyde. — 2) Unlösliches.

(1) Vgl. diesen JB. S. 1212. — (2) Chem. News **38**, 108. — (3) Zeitschr. Kryst. **2**, 308 (Corresp.). — (4) Vgl. JB. f. 1869, 1202. — (5) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 406 ; Zeitschr. Kryst. **2**, 201; Min. Petr. Mitth. [2] **1**, 289.

Nordenskiöld betrachtet den Körper, indem Er die Möglichkeit der Vertretung von $3\,ThO_2 = 2\,R_2O_3$ annimmt, als einen etwas zersetzten Spinell. Ein letztes Endproduct der Zersetzung des Cleveïts, ein pechglänzendes, gelbes bis schwarzes, doppelbrechendes Mineral, das Wasser, Yttererde und Uranoxyd enthält, nennt Er *Yttrogummit*.

Nach G. E. Moore (1) soll die Analyse eines von Ihm *Hetairit* genannten Minerals, das sich in nierenförmigen Krusten von schwarzer Farbe am Sterling Hill, New Jersey, vorfindet, auf einen zinkhaltigen Hausmannit hinweisen, der Formel (Zn, Mn)O, MnO_2 entsprechend.

Ueber Bildung der *Borsäure* siehe unter „*Borate*."

P. Klien (2) beschreibt einen wasserhellen derben *Diaspor* aus einem wesentlich von dichtem Granat gebildeten Gestein des zu Gleinitz gehörenden Theils des Serpentinbruches von Jordansmühl, Schlesien. Nähere Auskunft über die interessante Localität giebt A. Websky (3) durch Publication einer von Thalheim herrührenden Kartenskizze.

Nach C. Bischof (4) findet sich *Bauxit* bei Mühlbach unweit Hadamar, Hessen-Nassau, in wallnuſs- bis eigroſsen Rollstücken von rothbrauner Farbe. Holthof fand auſser Spuren von Kalk:

Al_2O_3	SiO_2 [1]	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	X [2]	P_2O_5	Y [3]
32,46	6,68	0,44	38,04	0,48	0,21	0,78	0,27	19,90.

Summe = 99,16. (Das Original giebt 100,06. — *F. N.*)

[1]) Gebunden. — [2]) Sand und Gangart. — [3]) Glühverlust.

Wedding (5) macht darauf aufmerksam, daſs es sich um eine technisch sehr werthlose Varietät handelt, da die beste Sorte von Baux 80 Proc. Al_2O_3 auf 1 SiO_2, die Mittelsorten 60 Proc. Al_2O_3 auf 3 Proc. SiO_2 enthalten.

(1) Zeitschr. Kryst. 2, 194 (Corresp.); Jahrb. Min. 1878, 210; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 82. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 749. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 29, 585. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeit. 37, 196. — (5) Berg- u. hüttenm. Zeit. 37, 208.

P. Groth (1) konnte an einer reichen Suite *Manganit* keine einzige hemiëdrische Form entdecken und ist geneigt, das Mineral als holoëdrisch zu betrachten.

Nach M. Bauer (2) ist ein großer Theil (1/5 bis 1/6) der Eisenerze von Neuenbürg an der Enz im württembergischen Schwarzwald kein Brauneisenstein, sondern *Hydrohämatit*. Die Analyse ergab neben bedeutendem Gehalte an Mangan 5,67 Proc. Wasser. Der Formel $H_2Fe_4O_7$ entsprechen 5,3 Proc.

A. Weisbach (3) publicirt eine von Iwaya ausgeführte Analyse des Manganerzes von Rengersdorf bei Görlitz, nach welcher dasselbe, dem Breithaupt den Namen *Kakochlor* gegeben hatte, zu Frenzel's *Lithiophorit* gehört:

MnO	O	Co_2O_3, Ni_2O_3	CuO	Fe_2O_3	Al_2O_3	BaO
48,46	9,20	2,55	0,58	0,86	14,33	0,82

Li_2O	K_2O	SiO_2	H_2O 1)	Summe	Spec. Gew.
0,91	1,26	13,78	12,33	100	3,11.

1) Aus der Differenz bestimmt.

Zahlreiche polyëdrische Eindrücke und seltenere Pseudomorphosen, letztere der Substanz nach Lithiophorit, in gleiches Material eingebettet, werden auf Lièvritformen gedeutet.

Haloïdsalze.

P. Klien (4) beschreibt grünlichen bis nelkenbraunen, in dunkeln Kryolith eingewachsenen *Flufsspath* der Combination $\infty O \infty . O$ von Evigtok, Grönland. Sowohl der Flufsspath als der dunkle Kryolith phosphorescirt beim Erhitzen.

E. Bertrand (5) fand als Absätze aus den Natronseen Aegyptens trübe und grünlich gefärbte Krystalle von *Chlor-*

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 866. — (2) Württemb. Jahresh. 34, 392; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 747. — (3) Jahrb. Min. 1878, 846; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 110. — (4) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 407. — (5) Zeitschr. Kryst. 2, 199 (Corresp.).

natrium, in der ungewöhnlichen Form allein entwickelter oder vorwaltender Oktaëder neben ∞O∞ und ∞O. Auch künstlich lassen sich Oktaëder durch Zusatz von Natriumcarbonat zur Lösung darstellen.

A. v. Lasaulx (1) erweitert die Angaben über Seinen (2) *Jodobromit*.

C. A. Burghardt (3) setzt Seine (4) Studien über Bildung der Kupfererze fort und erhielt *Atacamit*, indem Er Kupferoxydul mit einer concentrirten Lösung von Chlornatrium übergoſs. Nach längerem Stehen scheidet sich eine unlösliche Verbindung ab, deren Zusammensetzung sich zu

Cu	Cl	O	H_2O
56,25	14,29	10,95	18,51

ergab, der Formel $(Cu_4O_3Cl_2)_2 + 9H_2O$ entsprechend, welche Field für den Atacamit von Copiapo annimmt.

Borate; Carbonate; Carbonate mit Haloïden und mit Sulfaten.

A. d'Achiardi (5) discutirt den Ursprung der Borsäure und der Borate (6). Boracit und andere Magnesiumborate sind Ihm directe Meeresabsätze, die Calcium- und Natriumborate spätere Producte der Einwirkung freier Borsäure oder der Wechselwirkung zwischen Magnesiumborat und Carbonaten, beziehungsweise Sulfaten. Freie Borsäure entsteht nach Ihm durch Zersetzung des Boracits vermittelst Kohlensäure, die zu 88 bis 92,5 Proc. in den Emanationen der Lagonen von Toscana auftritt. Unter den Boraten und Borosilicaten der krystallinischen Gesteine und der Gänge ist vielleicht der Turmalin das älteste, dessen Zersetzlichkeit durch Pseudomorphosen hinreichend be-

(1) Jahrb. Min. 1878, 619. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 1286. — (3) Chem. News 37, 215. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 1255. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 511. — (6) Vgl. JB. f. 1877, 288.

wiesen ist. Schliefslich erklärt sich d'Achiardi gegen die von Dieulafait angenommene Localisirung des Bildungsprocesses der Borsäure auf bestimmte (namentlich tertiäre) Schichten.

G. vom Rath (1) nennt nach dem Fundorte Panderma am Schwarzen Meere *Pandermit* ein von Muck analysirtes Borat. Dasselbe findet sich in schneeweifsen, feinkrystallinischen Knollen, gelegentlich auch in Stalactitenform in Höhlungen eines Gypses, der, bis jetzt 10 m mächtig nachgewiesen, einen mit Schiefer wechsellagernden Thon unterteuft. Die Analyse (A) entspricht sehr genau der Formel: $10CaO, 15B_2O_3, 13H_2O$, läfst sich aber auch ungezwungen auf die einfachere: $2CaO, 3B_2O_3, 3H_2O$ (B) beziehen.

	CaO	MgO	FeO	K_2O	B_2O_3[1]	H_2O[2]	Summe
A (gef.).	29,38	0,15	0,30	0,18	54,59	15,45	100
B (ber.).	29,79	—	—	—	55,85	14,36	100.

[1]) Aus der Differenz bestimmt. — [2]) Direct bestimmt.

A. Weisbach (2) beschreibt Rhomboëder (R) eines magnesiumhaltigen *Kalkspaths* von 1 mm Seitenlänge. Dieselben hatten sich im Innern einer zur Wasserabfuhr dienenden Röhre im Vereinsglückschacht zu Zwickau gebildet und zwar so reichlich, dafs sich eine 7 cm weite Röhre binnen 4 Monaten verstopfte. Die von Lucius ausgeführte Analyse ergab:

CaO	MgO	CO_2	Summe	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Spec. Gew.
52,71	2,59	44,99	100,29	94,54	5,46	2,65 bei 12°.

G. vom Rath (3) bespricht eine Pseudomorphose von dunkelbraunem bis schwarzem feinzelligem Quarze nach Kalkspath aus einer Chalcedondruse von Paso Fundo, Provinz Rio Grande, Brasilien. Die Form der 8 bis 10 cm grofsen Krystalle ist eine Zwillingsbildung zweier Skalenoëder R_3, nach dem Gesetze: Zwillingsebene — $^1/_2$R, aber mit einer zur Zwillingsebene normalen Fläche verbunden.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 74; Zeitschr. Kryst. 2, 98; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 80. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 37, 37. — (3) Zeitschr. Kryst. 2, 187.

Nach G. Tschermak (1) hat K. Moser mit dem Namen *Pelagosit* Ueberzüge belegt, die sich auf Kalken und Dolomiten der Mittelmeerküsten, besonders schön auf der Insel Pelagosa im adriatischen Meere vorfinden. Die bald grauen, bald schwärzlichen Ueberzüge, theils firnifsartig und zusammenhängend, theils flechtenähnlich in kleinen Blättchen, entstehen, wo das Gestein der Brandung ausgesetzt ist und enthalten trotz ihrem silicatähnlichen Aussehen fast nur kohlens. Calcium. Nach S. Cloëz (2) lieferte die Analyse eines Vorkommens von Cap Ferrat :

$CaCO_3$	$MgCO_3$	Fe_2O_3	SiO_2	NaCl	X[1])	H_2O	Summe
91,80	0,90	0,25	1,22	0,49	0,71	4,56	99,93.

1) Organische Substanz.

A. Descloizeaux und Velain fanden gleiche Ueberzüge, die wohl nur auf Verdunstung des angespritzten Meerwassers zurückzuführen sind, auf Feldspathgesteinen Corsica's und Oran's und auf Basaltlaven der Insel Réunion. A. Frenzel (3) beschreibt ein physikalisch und chemisch mit Pelagosit übereinstimmendes Mineral von Rezbanya und von Elba.

K. F. Peters (4) fand, dafs eine schon im vorigen Jahrhunderte gesammelte Probe Carlsbader *Erbsensteins* neben bohnengroſsen Aragonitconcretionen auch solche aus Kiesel enthielt, 6 bis 12 mm im Durchmesser, achatähnlich, ganz von Erbsensteinmasse umgeben. Sie entstammen vermuthlich einer Zersetzung der benachbarten Silicatgesteine.

Nach V. v. Zepharovich und W. F. Gintl (5) enthält ein schwefelgelber bis bräunlichgelber *Dolomit* von Bleiberg, Kärnthen, mit einem Spaltungswinkel von 73°32′ :

$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	$ZnCO_3$	ZnS	CdS	FeS_2	SiO_2
79,48	16,71	0,30	2,42	0,31	0,25	0,08	0,03.

Summe = 99,58. — Spec. Gew. = 2,87.

Th. Engelmann (6) bespricht den durch die Mannigfaltigkeit

(1) Min. Petr. Mitth. [2] **1**, 174. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 580; Min. Petr. Mitth. [2] **1**, 174. — (3) Jahrb. Min. 1878, 788. — (4) Min. Petr. Mitth. [2] **1**, 386. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 100; Jahrb. Min. 1878, 215. — (6) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 311.

seiner Mineraleinschlüsse bekannten Dolomit des Binnenthals und von Campo longo. An mikroskopischen Einschlüssen wurden Eisenkies, Glimmer und Quarz beobachtet, an makroskopischen die folgenden, bei denen ein beigesetztes B oder C die beiden Fundorte bezeichnet: Arsenkies (B, vgl. diesen JB., S. 1206), Eisenkies (B und C), Realgar (B), Auripigment (B), Zinkblende (B), Bleiglanz (B, von A. Arzruni in dem unten citirten Referate dem Verzeichnisse beigefügt), Binnit (B), Dufrenoysit (B), Skleroklas (B), Jordanit (B), Korund (C und ? B), Diaspor (C), Rutil (C), Quarz (B und C), Dolomit (B und C, meist in Zwillingen, nach 0R verwachsen), Kalkspath (B und C), Baryt (B und ? C), Barytocölestin (B), Phlogopit (B und C), Fuchsit (B, mit 7,5 Proc. Chrom; spec. Gew. = 2,820), Talk (? C), Grammatit (C), Hyalophan (B), Turmalin (C, seltener B, Analyse siehe unter „Turmalin"), Titanit (C).

K. Vrba (1) mafs zahlreiche Winkel an *Weifsbleierzkrystallen* von Rodna, Siebenbürgen. Die beobachteten Formen sind ∞P̄∞, ∞P̆∞, 1/2P̆∞, P̆∞, 2P̆∞, ∞P, ∞P̆3, P, die Krystalle ausnahmslos Zwillinge und Drillinge nach ∞P, oft durch ungleiche Entwickelung von ∞P̆∞ und 1/2P̆∞ und durch einseitige von 2P̆∞ und P̆∞ deutlich hemimorph gebildet. Die Winkelangaben weichen nur wenig von denen V. v. Zepharovich's ab. — J. Krenner (2) behandelt dasselbe Vorkommen und verzeichnet aufser den oben genannten Formen noch ∞P̆2.

Nach A. E. Nordenskiöld (3) überzieht sich das gediegene Blei von Långban häufig mit einer blätterigen Schicht, die wasserhaltiges Bleicarbonat, *Hydrocerussit*, ist.

S. Cloëz (4) veranstaltete Experimente zur Erklärung der Bildung der natürlichen *Soda*. Wenn Berthollet annahm, dafs das Salz durch Wechselwirkung von Calciumcarbonat und Chlornatrium entstehe, so widerspricht der Richtigkeit dieser

(1) Zeitschr. Kryst. 2, 157; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 852. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 304. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 307; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 88; Jahrb. Min. 1878, 207. — (4) Compt. rend. 86, 1446.

Annahme der Umstand, dafs Natriumdicarbonat und ein lösliches Calciumsalz nicht in Lösung neben einander bestehen können, ohne dafs Calciumcarbonat fällt. Cloëz wendet Magnesiumcarbonat an (4,80 g auf 1 l kohlens. Wasser) und fügt 7 g Chlornatrium bei; dann schlägt sich bei freiwilliger Verdunstung nach wenig Tagen etwas Magnesiumcarbonat und Chlornatrium, aber auch ein viel Natriumcarbonat enthaltendes opakes Salz nieder.

V. Hansel (1) benutzte einen ausgezeichneten Krystall von *Bleihornerz* aus den Bleierzlagerstätten des Monte Poni auf Sardinien zu Controlmessungen, welche das mit v. Kokscharow's Angaben vollständig übereinstimmende Achsenverhältnifs a : c = 1 : 1,08758 und die Formen ∞P, ∞P2, 0P, P, 2P2, 2P∞ und ∞P∞ ergaben.

E. Bertrand (2) beschreibt *Leadhillit* von Matlock, Derbyshire, der sich optisch nicht unwesentlich von dem aus Schottland und Sardinien unterscheidet. Ist für letztere Varietäten der Winkel der optischen Achsen = 21° und wird er bei Erhitzung zu 150° = 0°, so ist er für den neuen Leadhillit ursprünglich = 72° und verringert sich für 250° nur zu 66°. *Susannit* hält Bertrand für eine selbstständige rhomboëdrische Species, beschreibt aber ein Exemplar von Leadhill, das an einem Ende optisch zweiaxig, am andern einaxig ist, sowie sonstige gesetzmäfsige Verwachsungen beider Substanzen.

Sulfate; Tellurate; Chromate.

Nach A. Scacchi (3) fand sich neben Gyps auch *Bleivitriol* als Sublimationsproduct einer Fumarole, die sich in der vom Ausbruche 1872 her noch glühenden Vesuvlava gebildet

(1) Zeitschr. Kryst. 2, 291; Jahrb. Min. 1878, 754. — (2) Compt. rend. 86, 348; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 105. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 518.

hatte. Das Mineral kommt theils als erdige grüne Kruste der Lava (Nr. 1), theils in federförmigen Krystallen (Nr. 2) vor. Das Kupfer wird als $CuSO_4 + 2H_2CuO_2 + H_2O$ oder als $CuSO_4 + 3H_2CuO_2 + 2H_2O$ (Langit), das Cl in Nr. 1 als $PbCl_2$ betrachtet.

	PbO	SO_3	CuO	Cl	H_2O[1]	Summe
1.	64,9	23,6	7,5	1,2	2,8	100
2.	69,4	27,3	1,6	—	—	98,3.

[1]) Einschliefslich Verlust.

V. v. Zepharovich (1) mafs an grofsen (10 zu 3 cm) neugebildeten flächenreichen *Glaubersalz*krystallen von Aufsee die neuen Formen — $^1/_2$P und — 2P.

P. de Rouville (2) beschreibt *Bittersalz* aus einem Gypsbruche im Departement L'Herault, das auffallend grofse, mehr als 1 cm lange Krystalle bildet.

C. Hintze (3) untersuchte *Pisanit* (4) von der Grube Fenice bei Massa marittima, Toscana, wo sich die 1 bis 3 cm langen Krystalle sowohl im alten Manne, als in Fässern, mit Cementkupferschlamm gefüllt, bilden. Sie bestehen aus Prisma und Basis und sind stark (positiv) doppeltbrechend. Die Analyse ergab 10,07 Kupferoxyd und 28,48 Schwefelsäure.

St. Meunier (5) erhielt künstlichen *Brochantit*, indem Er auf Bleiglanzstücke Kupfersulfatlösung monatelang einwirken liefs und *Melanochroït*, wenn er als Lösung Kaliumdichromat anwendete.

R. Raffelt (6) fand in dem von Kohlenschmitzen durchzogenen Quadersandsteine von Mühlhausen bei Kralup, Böhmen, weifse nierenförmige Massen, die nach C. John's Analyse *Aluminit* sind.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 100; Jahrb. Min. 1878, 314. — (2) Compt. rend. 87, 703; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 442. — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 309. — (4) Vgl. JB. f. 1860, 786. — (5) Compt. rend. 86, 686; 87, 656; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 106 u. 441. — (6) Verh. geol. Reichsanst. 1878, 360; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 102; Jahrb. Min. 1879, 615.

1. Analyse. — 2. Werthe der Formel $Al_2SO_6 + 9 H_2O$.

	Al_2O_3	SO_3	H_2O
1.	29,84	23,15	47,01
2.	29,77	23,22	47,01.

Nach A. Cossa (1) enthält der *Kaliumalaun* der Insel Vulcano Spuren von Thallium-, Cäsium- und Rubidiumalaun. Gleichzeitig bespricht Cossa das Vorkommen des Alauns. Hiernach sind es wesentlich zwei Orte, an welchen das 1813 bis 1860 (wie früher schon von den Römern) auch technisch ausgenutzte Material vorkommt: sehr unreiner, mit Aluminiumsulfat, Gyps und Chlorammonium gemengter Alaun in einem Haufwerk stark zersetzter trachytischer Gesteine in der Grotte Faraglione; viel reinerer in einer la Schicciola genannten Zone der inneren Kraterwand, in Schichten einem weifsen compacten Gesteine aufgelagert. An einzelnen Stellen bilden sich durch Verdunsten einer sauer reagirenden Flüssigkeit Stalactiten, welche aufser Kaliumalaun Aluminium, Natrium, Eisen, Kupfer, auch Kobalt enthalten. Thallium, Cäsium und Rubidium lassen sich in diesen Alaunen erst nach mehrfacher Umkrystallisirung nachweisen. Zur Entscheidung der Frage, ob der Alaun infiltrirt sei oder dem Gestein entstamme, wurde das letztere nach sorgfältigem Auskochen (um allen schon vorhandenen Alaun zu entfernen) mit Fluorwasserstoff und Schwefelsäure zersetzt. Es krystallisirten Alaune mit den oben genannten Bestandtheilen aus, während in der Flüssigkeit aufserdem noch Aluminium, Natrium, Lithium, Arsen und Selen nachweisbar waren. Das stark zersetzte Gestein (spec. Gewicht = 1,984) scheint ein Liparit zu sein; unter dem Mikroskope lassen sich in einfach brechender Grundmasse nur noch monokline Feldspathe (Carlsbader Zwillinge) und Tridymit nachweisen. Auch drei frische Laven von Vulcano lieferten cäsium- und rubidiumhaltige Alaune nach Behandlung mit Schwefelsäure. Eine röthliche, im Innern graue schwammige Masse aus der Tiefe des

(1) Gazz. chim. ital. 1878, 235; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 599.

Kraters endlich enthielt Schwefel, Schwefelarsen, Schwefeleisen, Borsäure, Salmiak, Lithiumsulfat, sowie Thallium-, Cäsium-, Rubidium- und Kaliumalaun.

J. v. Schröckinger (1) beschreibt als *Dietrichit* schmutzigweifse bis braungelbe, nadelförmige Ausblühungen auf gleichartiger Unterlage, die sich seit einer Reihe von Jahren auf einer trockenen, von sehr warmer Luft durchzogenen Strecke der Grofsgrube zu Felsöbanya in bedeutender Menge bilden und nach einer von G. W. Dietrich ausgeführten Analyse etwas entwässerter Zinkalaun mit hohem Eisen- und geringerem Mangan- und Magnesiumgehalt von der Formel (Zn, Fe, Mn, Mg)SO_4 + $Al_2S_3O_{12}$ + 23 H_2O sind.

1. Analyse. — 2. Formel.

	ZnO	FeO	MnO	MgO	Al_2O_3	SO_3	H_2O	Summe
1.	3,70	3,11	1,74	0,38	10,92	35,94	44,38	100,12[1])
2.		8,82			11,22	34,86	45,10	100.

[1]) Das Original giebt (in Folge einer falschen Summirung der Basen) 100,32 als Summe an. F. N.

F. Pisani (2) fand radialfaserigen *Lettsomit* von Garonne, Departement Var, zusammengesetzt aus:

SO_3	CuO	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2O	Summe
12,10	49,00	2,97	11,21	1,41	22,50	99,19.

Woodwardit und *Enysit* (3) hält Er für Gemenge von wechselnder Zusammensetzung.

F. A. Genth (4) nennt ein Quecksilbertellurat, Hg_2TeO_4, *Magnolit* und ein Eisentellurat, $FeTeO_4$, *Ferrotellurit*. Beide Mineralien kommen in oberen Teufen der Keystone-Grube, Magnolia District, Colorado, vor, ersteres in mikrokrystallinischen Aggregaten, mitunter Quecksilber einhüllend, mit Brauneisen, Psilomelan und Quarz als Zersetzungsproduct des Coloradoïts (5),

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1878, 189; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 101; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 555. — (2) Compt. rend. 86, 1418; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 483. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 1268. — (4) Separatabdruck aus Contributions form the Laboratory of the University of Pennsylvania; Zeitschr. Kryst. 2, 7. — (5) Vgl. diesen JB. S. 1208.

letzteres etwas nickelhaltig, mit Tellur als krystallinischer Ueberzug auf Quarz. Ein gleichzeitig auftretendes *Eisensulfid* konnte nur theilweise analysirt werden und ergab 41,01 Proc. Fe, 0,72 Proc. Ni, 4,06 Proc. Te und 41,73 Proc. S (Summe = 87,52).

Ueber künstlichen *Melanochroït* vgl. Brochantit (1).

Vanadinate; Phosphate; Arseniate.

F. A. Genth (2) analysirte *Volborthit* von Woskressenskoi, Gouvernement Perm, der sich als krystallinischer Ueberzug auf den Körnern und in den Höhlungen eines thonigen Quarzconglomerats vorfindet und bezieht die Resultate der Analysen Nr. 1 und 2 unter Abzug der Verunreinigungen auf die Formel $(^1/_8 Ba\, ^3/_8 Ca\, ^4/_8 Cu)_3V_2O_8 + 3CuH_2O_2 + 12H_2O$ (Nr. 3), der Seines Psittacinits (3) nahe verwandt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CuO	CaO	BaO	V_2O_5	H_2O [1])
1 (gef.).	1,38	4,45	1,77	3,01	34,04	4,29	4,29	18,62	28,15
2 (gef.).	1,36	4,78	0,45	1,42	38,01	4,49	4,80	18,59	31,60
3 (ber.).	—	—	—	—	38,41	6,77	6,17	19,68	29,02.

1) Aus der Differenz bestimmt.

C. U. Shepard (4) beschreibt als *Pyrophosphorit* ein weifses, an einzelnen Stellen hellblaues, glanzloses, erdiges Mineral aus Westindien (der nähere Fundort wird vorläufig aus commerciellem Interesse verschwiegen). Die Analysen weisen auf Calciumorthopyrophosphat und Magnesiumpyrophosphat:

$$Mg_2P_2O_7 + 4(Ca_5P_4O_{15}) = Mg_2P_2O_7 + 4\begin{Bmatrix}Ca_3P_2O_8\\Ca_2P_2O_7\end{Bmatrix}$$

hin. Das Fehlen des Wassers erklärt Shepard durch Contact mit Eruptivmaterial.

(1) Vgl. diesen JB. S. 1224. — (2) Separatabdruck aus Contributions from the Laboratory of the University of Pennsylvania; Zeitschr. Kryst. 8, 12. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 1258. — (4) Sill. Am. J. [3] 15, 49; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 194; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 79.

1. und 2. Analysen. — 3. Mittel. — 4. Reduction auf 100, nach Abzug der fremden Beimengungen. — 5. Werthe der Formel.

	P_2O_5	SO_3	CaO	MgO	SiO_2	Fe_2O_3 Al_2O_3	X [1])	Summe
1.	50,97	0,57	44,50	3,04	0,30	—	0,390	—
2.	50,629	0,687	44,424	3,141	0,434	0,437	—	—
3.	50,799	0,628	44,462	3,090	0,367	0,437	0,390	100,173
4.	51,67	—	45,16	3,17	—	—	—	100
5.	51,57	—	45,20	3,23	—	—	—	100.

Spec. Gew. = 2,50 bis 2,58.

[1]) Glühverlust.

Nach Lecoq de Boisbaudran (1) bestimmte W. G. Lettsom ein in der Oxforder Sammlung seit langer Zeit unter dem Namen : Blende von Cornwall liegendes Stück qualitativ als ein Erbium und Didym enthaltendes Phosphat, das Er *Rhabdophan* nannte.

P. Guyot (2) beschreibt *Phosphorite* aus dem Lias von Damblain und Blevaincourt in den Vogesen. Die Analyse ergab 66,905 Proc. Calciumphosphat und 12,599 Proc. Eisenphosphat. — A. Hartmann (3) schildert die geologischen Verhältnisse der Phosphoritdistricte in Spanisch-Estremadura. Das phosphors. Calcium kommt in fünf Formen vor : 1. als Apatit, mit Quarz Gänge in Granit bildend; 2. als Phosphoritschnüre in zersetztem Granit; 3. als Phosphoritgänge in cambrischem Schiefer; 4. als Phosphoritgänge in devonischem Kalk und 5. als Phosphoritnester auf demselben. Aufserhalb Estremadura's sind noch die Gänge im Kohlenkalke von Belmez, Sierra Morena, zu nennen. — Der Arbeit sind zahlreiche Analysen der Handelswaare beigefügt. — H. H. Gunn (4) analysirte Phosphorit von Kicheneff, Südrufsland. Das Material bildet septarienähnliche Knollen, aus silurischen Schichten ausgewittert.

P_2O_5	CO_2	CaO	Fe_2O_3 Al_2O_3	SiO_2	H_2O	Summe	Spec. Gew.
35,18	1,50	47,88	2,65	8,25	2,10	98,56 [1])	3,25.

[1]) Die Summirung ergiebt 97,56. F. N.

(1) Compt. rend. 88, 1028; Zeitschr. Kryst. 8, 191 (Corresp.); Min. Petr. Mitth. [2] 1, 175. — (2) Compt. rend. 87, 333; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 8, 328. — (3) Berg- u. hüttenm. Zeit. 37, 3. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 111.

Nach J. Gamper (1) bildet der *Lasulith* aus dem Presnitzgraben bei Krieglach, Obersteiermark, Adern in einem dem Thonglimmerschiefer eingelagerten Quarze. In einer ausführlicheren Publication (2) wird es als „nicht unmöglich" bezeichnet, „dafs eine saline phosphorsäurehaltige Quelle bei der Entstehung des Blauspathes die wichtigste Rolle gespielt hat." Ferner ist dort die Analyse des Blauspaths von Zermatt gegeben, welche zur Formel

$$\left\{\begin{matrix} Mg_{23}\overset{II}{Fe}_{17}P_{26}O_{104} \\ Al_{36}P_{36}O_{144} \\ H_{60}Al_{20}O_{60} \end{matrix}\right\} + 2\,H_2O = \left\{\begin{matrix} 13\,\overset{II}{R}_3P_2O_8 \\ 18\,Al_2P_2O_8 \\ 10\,H_6Al_2O_6 \end{matrix}\right\} + 2\,H_2O$$

führt, die sich, selbst wenn man einfachere Verhältnifszahlen einführt, immer noch wesentlich von Rammelsberg's Formel unterscheidet :

$$\text{Gamper: } \left\{\begin{matrix} 2\,\overset{II}{R}_3P_2O_8 \\ 3\,Al_2P_2O_8 \\ 2\,H_6Al_2O_6 \end{matrix}\right\} + {}^1/_2\,H_2O; \quad \text{Rammelsberg: } \left\{\begin{matrix} \overset{II}{R}_3P_2O_8 \\ 2\,Al_2P_2O_8 \\ H_6Al_2O_6 \end{matrix}\right\}$$

1. Analyse. — 2. Abzüglich des Quarzes auf 100 reducirt.

	P_2O_5	Al_2O_3	MgO	FeO	H_2O	SiO_2	Summe
1.	42,97	28,06	8,64	11,91	5,61	3,04	100,23
2.	44,21	28,87	8,89	12,26	5,77	—	100.

H. Bücking (3) untersuchte *Türkise* aus dem Megarathale am Sinai, von Nichabur, Persien, Mosesbrunnen, Arabien, Steine, Schlesien, Oelsnitz, Sachsen und Silver Seak, Columbus District, Nevada. Das Pigment läfst sich mit Sicherheit nicht nachweisen und scheint eine „dilute Vertheilung zu besitzen." Die Masse ist meist homogen, aus sehr kleinen doppeltbrechenden Partikeln zusammengesetzt und läfst nur mitunter im gewöhnlichen Lichte ringförmige dunklere Stellen (besonders Megarathal), im polarisirten Lichte namentlich bei beginnender Zersetzung chalcedonähnliche Partien von concentrisch-schaligem

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1877, 118; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 221. — (2) Jahrb. geol. Reichsanst. 28, 611; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 4, 100. — (3) Zeitschr. Kryst. 2, 163; 3, 81; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 655.

Aufbau (am reichlichsten die deutschen Türkise) erkennen. Der neuerdings unter dem Namen „persischer Türkis" in den Handel kommende, von Vielen für ein Kunstproduct gehalten, ist dem amerikanischen am ähnlichsten und erwies sich durch anhängendes und die Masse durchschwärmendes Brauneisen als ächt, vielleicht eine besonders frische Varietät von Nichabur. Beim Erhitzen werden die Türkisschliffe erst grün, dann schwarz, endlich braun; eine Reaction, welche am ehesten auf Kupferphosphat als beigemengtes Pigment hinweist. — Nach J. J. Pohl (1) ist das Zerknistern beim Erhitzen im Platintiegel ein untrügliches Mittel, ächte Türkise von den Imitationen zu unterscheiden.

Nach A. H. Chester (2) kommen in Arkansas mefsbare Krystalle von *Variscit* bis zu 0,3 mm Gröfse vor. Nach den Messungen würden dieselben zum rhombischen System gehören und von $\infty P(114^{0}6'$, $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, $0P$ begrenzt sein.

F. Becke (3) bestimmte ein Mineral mit 38,6 Proc. Wasser, das in kugeligen und traubigen Aggregaten Brauneisenstein überzieht und sich auf alten Halden der Josefizeche bei Kwittein unweit Müglitz, Mähren, vorfindet, als *Evansit*.

G. J. Brush und E. S. Dana (4) entdeckten eine ganze Reihe neuer Manganphosphate auf einem Gange albitreichen Granits nahe beim Dorfe Branchville, District Redding, Fairfield County, Connecticut. Aufser den näher zu beschreibenden neuen Phosphaten kommen Albit, Quarz, Mikroklin, ein dem Damourit ähnlicher Glimmer, Spodumen in Krystallen von 50 bis 100 kg, als Zersetzungsproduct desselben Cymatolith in 2 dcm breiten Exemplaren, Apatit, Mikrolith, Columbit, Granat, Turmalin und Staurolith an derselben Fundstelle vor. Ein einziges Nest des Albits lieferte fünf der zu beschreibenden Phosphate in innigem Gemenge unter einander und mit Quarz, Rhodo-

(1) Jahrb. Min. 1878, 364; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 86. — (2) Sill. Am. J. [3] 15, 207. — (3) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 465. — (4) Zeitschr. Kryst. 2, 529; im Ausz. Min. Petr. Mitth. [2] 1, 290 u. 557; Jahrb. Min. 1878, 858.

chrosit, Amblygonit und Vivianit; in einem zweiten fand sich der Lithiophilit mit Apatit, Spodumen, Uranit und mehreren sonstigen Phosphaten. — *Eosphorit* kommt theils in Krystallen, theils in derben Massen vor, erstere blaſsroth oder mit einem Stich in's Gelbe und Graue, die kleinsten fast farblos, letztere auch blaſsroth oder graulich, gelblich und bläulich-weiſs. Krystallsytem rhombisch mit dem Achsenverhältniſs a : b : c = 0,7768 : 1 : 0,51502; Formen : $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, ∞P, $\infty \breve{P} 2$, $\breve{P}$, $\frac{3}{2} \breve{P} \frac{3}{2}$, $2 \breve{P} 2$ von prismatischem Typus. Da die am Childrenit (1) beobachteten Winkel auf Isomorphie mit Eosphorit hinweisen und die Angaben über die chemische Zusammensetzung des ersteren Minerals schwanken, so sind die Verfasser geneigt, beiden eine analoge Formel zu geben, nur mit dem Unterschiede, daſs der Eosphorit wesentlich ein Manganaluminiumphosphat, Childrenit wesentlich ein Eisenaluminiumphosphat darstellt. Die Analysen des Eosphorits führen zu $\overset{II}{R}_2Al_2P_2O_{10} + 4H_2O = Al_2P_2O_8 + 2H_2\overset{II}{R}O_2 + 2H_2O = \left\{ \begin{matrix} \overset{II}{R}_3P_2O_8 \\ Al_2P_2O_8 \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} H_2\overset{II}{R}O_2 \\ H_6Al_2O_6 \end{matrix} \right\} + 4H_2O$, unten (Nr. 6) für das Verhältniſs Mn : (Fe, Ca, Na_2) = 3 : 1 und Mn : Fe = 10 : 3 berechnet. — *Triploïdit* bildet meist krystallinische Aggregate, mitunter einzelne, in Quarz eingewachsene Krystalle von gelber oder rother Farbe, die Aggregate gelblich- und röthlichbraun gefärbt. Krystallsystem monoklin mit den Elementen a : b : c = 1,8571 : 1 : 1,4944; ac = 71°46′; Formen : 0P, $\infty P \infty$, $\infty P \infty$, ∞P, $P \infty$, 2P2 von prismatischem Typus. Die Analysen ergeben die Formel $\overset{II}{R}_4P_2O_9 + H_2O = \overset{II}{R}_3P_2O_8 + H_2\overset{II}{R}O_2$, die für Mn : Fe = 3 : 1 die unten (Nr. 11) angegebenen Werthe voraussetzt. Da Triploïdit mit Wagnerit isomorph und dieser mit Triplit analog zusammengesetzt ist, so nehmen die Verfasser für die genannten Körper folgenden Bezug an :

(1) Vgl. JB. f. 1878, 1188; f. 1868, 888; f. 1852, 890.

Wagnerit	$Mg_3P_2O_8 + MgFl_2$,
Triplit	$(Fe, Mn)_3P_2O_8 + (Fe, Mn)Fl_2$,
Triploïdit	$(Mn, Fe)_3P_2O_8 + (Mn, Fe)OH_2$,

d. h. im Triploïdit wird Fluor durch Hydroxyl, $\overset{II}{R}Fl_2$ durch $\overset{II}{R}(OH)_2$ vertreten. — *Dickinsonit* tritt meist in blätterigen, dem Chlorit ähnlichen Aggregaten von grasgrüner und dunklerer Färbung auf, seltener in öl- bis olivengrünen Krystallen, den derben Massen aufgewachsen oder in Reddingit eingeschlossen. Krystallsystem monoklin mit den Elementen a : b : c = 1,7322 : 1 : 1,2000: ac = 61°30′; Formen : 0P, ∞P∞, ∞P∞, P, 2P, — 3P∞ von tafelförmigem Typus. Die Analysen werden auf die Formel $\overset{II}{R}_{12}P_8O_{32} + 3H_2O = \overset{II}{R}_4P_2O_8 + {}^3/_4 H_2O$ bezogen und für Mn : Fe : Ca : Na = 5 : 2,5 : 3 : 1,5 berechnet (Nr. 16). — *Lithiophilit* in runden, 1 bis 4 cm grofsen, von einer Oxydationshaut überzogenen Massen, unzersetzt licht lachsfarbig, bei beginnender Zersetzung dunkler. Krystalle wurden nicht beobachtet, dagegen dreierlei Spaltungsrichtungen, zwei monotone, senkrecht auf einander, eine prismatische (50 bis 52°), welche wegen der Aehnlichkeit des Minerals mit Triphylin als rhombische gedeutet werden. Als Formel wird vollkommen analog mit Triphylin (1) $LiMnPO_4 = Li_3PO_4 + Mn_3P_2O_8$ (Nr. 20) angenommen. — *Reddingit*, seltener als die bisher beschriebenen Mineralien, gewöhnlich derb, gelegentlich in Krystallen, rosenroth bis gelblichweifs gefärbt, durch Zersetzung oft dunkler. Krystallsystem rhombisch mit dem Achsenverhältnifs a : b : c = 0,8676 : 1 : 0,9485 und den Formen : ∞P̆∞, P, P̆2 von pyramidalem Typus. Krystallographisch steht das Mineral dem Skorodit und A. Nies' Strengit (2) nahe, unterscheidet sich aber durch Wassergehalt und Oxydationsstufe des Mangans. Es ist nämlich :

Reddingit	$Mn_3P_2O_8 + 3 H_2O$,
Skorodit	$Fe_2As_2O_8 + 4 H_2O$,
Strengit	$Fe_2P_2O_8 + 4 H_2O$.

(1) Vgl. JB. f. 1877, 1299. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 1300.

Ein künstliches Salz, der Formel nach mit Reddingit übereinstimmend, beschreibt Debray (1). — Nach einer vorläufigen Mittheilung kommt endlich noch ein sechstes neues Phosphat von der Zusammensetzung $\overset{II}{R}_3P_2O_8 + 2H_2O$ (R = Mn und Ca, sowie etwas Fe und Na_2) und dem spec. Gewicht = 3,15 vor. Die Verfasser haben es *Fairfieldit* genannt.

I. *Eosphorit* : 1. und 2. hellrothe Krystalle, analysirt von S. L. Penfield; 3. Mittel; 4. derbe Varietät; 5. dieselbe Analyse nach Abzug der Verunreinigungen, analysirt von H. L. Wells; 6. Formel.

II. *Triploïdit* : 7. und 8. Krystalle; 9. Mittel; 10. dunkler gefärbte Varietät, eisenreicher; Analytiker S. L. Penfield; 11. Formel.

III. *Dickinsonit* : 12. und 14. Analysen, von S. L. Penfield ausgeführt; 13. und 15. dieselben nach Abzug der innig beigemengten Substanzen Quarz und Eosphorit, letzterer aus der Menge der Thonerde berechnet; 16. Formel.

IV. *Lithiophilit* : 17. und 18. Analysen, von H. L. Wells ausgeführt; 19. Mittel; 20. Formel.

V. *Reddingit* : 21. und 22. Analysen, von H. L. Wells ausgeführt; 23. Mittel der Analysen; 24. dasselbe nach Abzug des Quarzes; 25. Formel.

		P_2O_5	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	Na_2O	K_2O	Li_2O	H_2O	X[1])
I.	1.	31,10	21,99	7,42	23,47	0,54	0,33	—	—	15,66	—
	2.	30,99	22,40	7,39	23,56	0,54	0,33	—	—	15,54	—
	3.	31,05	22,19	7,40	23,51	0,54	0,33	—	—	15,60	—
	4.	26,93	18,70	5,86	19,21	2,58	Spur	—	—	12,92	14,41[2])
	5.	31,43	21,83	6,84	22,43	3,01	„	—	—	15,07	—
	6.	30,93	22,35	7,24	23,80	—	—	—	—	15,68	—
II.	7.	32,14	—	15,07	48,35	0,36	—	—	—	4,01	—
	8.	32,08	—	14,69	48,55	0,29	—	—	—	4,15	—
	9.	32,11	—	14,88	48,45	0,33	—	—	—	4,08	—
	10.	32,24	—	18,65	42,96	n. best.	—	—	—	4,09	1,09
	11.	31,91	—	16,18	47,86	—	—	—	—	4,05	—
III.	12.	37,49	1,55	11,64	24,18	12,00	4,71	0,80	0,03	4,55	3,30
	13.	39,36	—	12,40	25,10	13,36	5,25	0,89	0,03	3,86	—
	14.	38,18	1,55	11,36	23,48	13,67[3])	4,36	0,67	0,22	4,62	1,89
	15.	39,58	—	11,90	23,96	14,98[3])	4,78	0,78	0,24	3,88	—
	16.	40,05	—	12,69	25,04	11,85	6,56	—	—	3,81	—

[1]) Quarz. — [2]) Hiervon 92,8 Proc. Quarz, das Uebrige Al_2O_3, Fe_2O_3 u. s. w. — [3]) Aus der Differenz bestimmt.

(1) Vgl. JB. f. 1860, 72.

	P_2O_5	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	Na_2O	K_2O	Li_2O	H_2O	X
IV.17.	44,88	—	3,99	40,80	—	0,13	—	8,72	0,77	0,63
18.	44,51	—	4,04	40,91	—	0,16	—	8,55	0,87	0,66
19.	44,67	—	4,02	40,86	—	0,14	—	8,63	0,82	0,64
20.	45,22	—	—	45,22	—	—	—	9,56	—	—
V.21.	30,17	—	4,88	40,85	0,70	0,32	—	Spur	11,70	12,09
22.	30,56	—	4,70	40,58	0,64	0,28	—	„	11,33	12,07
23.	30,37	—	4,79	40,71	0,68	0,27	—	„	11,51	12,08
24.	34,52	—	5,43	46,29	0,78	0,31	—	„	13,08	—
25.	34,72	—	—	52,08	—	—	—	—	13,20	—

In 4. Spur von Fl, von beigemengtem Apatit herrührend, auf welchen auch der hohe Kalkgehalt zurückzuführen ist.

Summen : 1 = 100,51 ; 2 = 100,75; 3 = 100,62; 4 = 100,61 ; 5 = 100,61; 6 = 100; 7 = 99,93; 8 = 99,76; 9 = 99,85; 11 = 100; 12 = 100,25; 13 = 100,25; 14 = 100; 15 = 100; 16 = 100; 17 = 99,87; 18 = 99,70; 19 = 99,78; 20 = 100; 21 = 100,71; 22 = 100,11; 23 = 100,41; 24 = 100,41; 25 = 100.

Spec. Gew. : I. = 3,134; II. = 3,697; III. = 3,338 bis 3,343; IV. = 3,424 bis 3,432; V. = 3,04, mit 12 Proc. Quarz verunreinigt, demnach für reines Material = 3,102.

G. A. König (1) beschreibt ein Mineral von Rockbridge County, Virginia, das chemisch mit A. Nies' (2) *Strengit* identisch ist, während die aus Prismen, Basis und Domen bestehenden Krystalle in Ermangelung guter Messungen keinen Bezug zu dem genannten Mineral erlauben. Die kleinen Krystalle sitzen auf kugeligen Massen, vermuthlich Kakoxen und diese in Höhlungen derben Dufrenits. Die Analyse ergab 39,3 Proc. P_2O_5, 42,3 Proc. Fe_2O_3, 19,9 Proc. H_2O (Summe = 101,5).

A. Descloizeaux (3) giebt für *Adamin* den neuen Fundort : Grube Hilarion im Lauriongebirge an, wo sich das Mineral in Gesellschaft von kupferhaltigem Zinkspath und zinkhaltigem Kalkspath in meer- bis smaragdgrünen (durch etwas Kupfer gefärbten) Krystallen vorfindet. Die letzteren sind 2 bis 3 mm grofs, selten einfach, meist Drillinge und nur annähernd zu messen. Der rhombische Säulenwinkel ergab sich zu 90°10' bis

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 108. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 1300. — (3) Compt. rend. 86, 88; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 104.

91°20', bei den Krystallen von Chañarcillo in Chile zu 91°33'. — H. Laspeyres (1) unterscheidet zwei Typen : einen farblosen, von Kupfer fast vollkommen freien, makroprismatischen und einen smaragdgrünen, mit höherem Kupfergehalt und in der Richtung der Verticalaxe prismatisch. Beide Typen haben von einander nicht unbedeutend abweichende Winkel, mit Ausnahme der in der Verticalzone gelegenen, so daſs für beide a : b = 0,995849 : 1 und ∞P = 90°14'18" resultirt, dagegen b : c für Typus I wie 1 : 0,717583, für Typus II wie 1 : 0,684793, was für P̆∞ im ersteren Falle 71°19'22", im letzteren 68°48'22", also eine Differenz von 2°31' ergiebt. Ob diese Abweichung durch das Auftreten eines isomorphen Kupfersalzes bei Typus II zu erklären ist, oder ob hier eine den Humittypen analoge Erscheinung vorliegt, bleibt eine offene Frage. — Auch P. Klien (2) fand gleichzeitig das Mineral. Seine krystallographischen Angaben weichen aber nicht unbedeutend von denen Descloizeaux' und Laspeyres' ab.

E. Goldsmith (3) hält eine in blauen Adern Kobalterze von Chile durchsetzende Substanz für identisch mit Breithaupt's *Lavendulan.* Die Masse war durch ein graues trachytisches Gestein stark verunreinigt und auſserdem hält Goldsmith auch den Kalk und das Eisen der Analyse für mechanische Beimengungen. Er nimmt für Lavendulan die Formel $(Cu, Co, Ni)_3 As_2O_8 + 3H_2O$ an.

As_2O_5	CuO	CoO	NiO	H_2O	Fe_2O_3	CaO	X[1])	Summe
36,38	31,11	1,95	1,05	7,09	6,38	3,23	11,61	98,80.

[1]) Unlösliches.

A. E. Nordenskiöld (4) giebt einem gelben Mineral von Långban, Wermland, den Namen *Ekdemit* und die Formel $Pb_5As_2O_8 + 2PbCl_2$ (5). Dasselbe ist optisch einachsig, ver-

(1) Zeitschr. Kryst. 2, 147; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 532. — (2) Jahrb. Min. 1878, 53. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 99. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 306; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 83; Jahrb. Min. 1878, 207. — (5) Also ein Arsenit, jedoch vorläufig aus Mangel an Analogieen hierher gestellt. F. N.

muthlich quadratisch und einem gelben manganhaltigen Kalkspath eingewachsen.

1. Analyse. — 2. Formel.

	As_2O_3	PbO	Pb	Cl	Summe	Spec. Gew.
1 (gef.).	10,60	58,25	23,39	8,00	100,24	7,14
2 (ber.).	10,59	59,67	22,16	7,58	100	—

Citronengelbe Körner, mitunter Krystalle (P . 0P . $^1/_m$P) von qualitativ gleicher Zusammensetzung hält Nordenskiöld für eine rhombische Modification des Ekdemits; doch zeigt W. C. Brögger (1), dafs sich die wenigen Messungen nur unbedeutend von einem quadratischen Achsensystem entfernen (a : b : c = 0,9675 bis 0,9838 : 1 : 1,5566) und deshalb die Substanz möglicher Weise mit Ekdemit identisch ist.

Silicate.

M. Bauer (2) und G. vom Rath (3) liefern gleichzeitig krystallographische Monographieen des *Cyanits*. Während die Detailuntersuchungen, hinsichtlich deren wir auf die Originale verweisen müssen, zu mancherlei Differenzen in der Auffassung der beiden Autoren führen, ergaben die Messungen bei den Beobachtern verhältnifsmäfsig gut übereinstimmende Achsenelemente. Es fand

Bauer: a : b : c = 0,89912 : 1 : 0,69677; bc = 90°23′; ac = 100°18′; ab = 106°1′;

vom Rath : a : b : c = 0,9164 : 1 : 0,70996; bc = 90°0′; ac = 100°48$^1/_2$′; ab = 106°23$^1/_4$′.

Nach F. J. Wiik (4) enthalten *Fibrolith*nadeln aus Pegmatitgranit von St. Michel, Finnland, 47,33 Proc. SiO_2 und 52,21 Proc. Al_2O_3 mit Spur von Fe_2O_3 (Summe = 99,54).

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 307, Anmerkung. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 30, 283; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 87; Jahrb. Min. 1879, 84. — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 1; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 952; 1879, 401. — (4) Zeitschr. Kryst. 3, 496.

P. v. Jeremejew (1) beschreibt zwei durch ihre Gröfse ausgezeichnete *Topas*krystalle aus dem Ilmengebirge. Der eine ist 12 cm lang, 6 zu 4,75 cm breit und dick und wiegt 0,544 kg, der andere mifst 6,75 zu 2,25 zu 1 cm. Dem ersteren ist eine hemimorphe Entwickelung der Flächen $^3/_2\breve{P}\infty$ eigen. — G. Seligmann (2) bespricht ebenfalls russische Topaskrystalle, von denen die einen einen monoklinen Habitus zeigen, die anderen durch das Zurücktreten der Prismenzone ausgezeichnet sind, während ein dritter Krystall hemimorph entwickelt ist.

Nach Th. Engelmann (3) enthält der grüne *Turmalin* vom Campo longo (4):

Fl	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	FeO	MnO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O
0,60	39,26	38,33	9,40[1])	4,51	1,12	1,02	2,43	0.38	2,41.

Summe = 99,46. — Spec. Gew. undurchsichtiger Krystalle vom Campo longo = 2,802; durchsichtiger Krystalle ebendaher = 2,969; vom Binnenthale 2,925.

[1]) Indirect bestimmt. — Lithium war nicht vorhanden.

L. Bombicci (5) beschreibt *Datolith*krystalle aus dem Prehnit führenden Gabbro vom Fosso della Castellina, nördlich von Lizzo bei Porretta.

G. A. König (6) schildert eine Association rother, grüner und gelber Mineralspecies in bröckeligem grauem Quarze, der einen Gang im glimmerschieferähnlichen Gneise von Leiperville am Crum Creek, Delaware County, Pennsylvania, bildet. Es sind Haufwerke loser Krystalle oder derber Stücke von dunkelrosenrothem bis schwachröthlichem *Zoïsit*, grünem und gelbem Grossular (7), auf und in welchen grüne Zeolithe (Heulandit und Leidyit) (7) vorkommen. Die Analyse des Zoïsits ergab die folgenden Werthe und entspricht, wenn man annimmt, dafs der Wassergehalt von innig beigemengten Zeolithen herrührt, der Formel $CaAl_2Si_2O_8$:

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 504. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 80; im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 606. — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 312. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1221. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 505. — (6) Zeitschr. Kryst. 3, 302. — (7) Siehe daselbst.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Summe	Spec. Gew.
40,70	33,80	2,40	0,70	0,48	19,70	0,15	99,78 [1])	3,642.

1) Einschliefslich 2,40 Proc. Glühverlust.

H. Bücking (1) liefert eine umfassende krystallographische Monographie des *Epidot*, indem Er nach einzelnen (im Ganzen 18) Fundorten die Flächen beschreibt und sie sodann tabellarisch zusammenstellt. Den bislang bekannten 73 Formen fügt Er 147 neue bei.

J. R. Santos (2) untersuchte die Verwitterungsrinde des *Allanits* von Amherst County, Virginia, die eine innere ziegelrothe Lage (B) und eine äufsere, fast weifse (C) unterscheiden läfst. Des Vergleichs wegen reproduciren wir unter A die von Cabell (3) ausgeführte Analyse des frischen Allanits von demselben Fundorte :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CeO	LaO DiO	YO	BeO
A	31,23	16,45	3,49	13,67	11,24	9,90	1,65	0,24
B	8,05	16,83	37,14	—	7,13	Spur —	—	0,94
C	21,37	20,66	12,24	—	21,90	Spur —	—	1,95

	CaO	MgO	H_2O	Summe
A	3,69	0,22	2,28	99,06
B	—	—	29,55	99,64
C	—	—	21,37	99,49.

Ueber finnländischen *Orthit* vgl. unter „Titanit."

E. Schuhmacher (4) analysirte *Vesuvian* vom Rummelsberg bei Deutsch-Tschammendorf südlich von Strehlen, Schlesien. Das Mineral bildet Streifen in einem an Diopsid, Titanit und Quarz reichen Kalkstein und enthält mikroskopisch beigemengt Kalkspath und Diopsid, ist aber frei von Titanit, weshalb der Titangehalt als isomorphe Vertretung des Siliciums aufzufassen ist.

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	FeO	CaO	MgO	H_2O
37,80	1,77	16,28	1,56	0,94	3,11	34,76	2,42	2,29

Summe = 100,93.

(1) Zeitschr. Kryst. 2, 321; Nachträge und Correcturen 2, 528; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 956. — (2) Chem. News 38, 95. — (3) Vgl. JB. f. 1874, 1257. — (4) Jahrb. Min. 1878, 817.

Nach Th. Hjortdahl (1) ist der *Olivin* des Anorthitolivinfelses (2) von Skurruvuselo, Grong, zusammengesetzt aus 38,30 Proc. SiO_2, 24,92 Proc. FeO und 38,29 Proc. MgO (Summe = 100,61).

S. R. Paikull (3) führt für einen stark magnesiumhaltigen, hellroth gefärbten *Tephroït* den Namen *Pikrotephroït* ein. Das Mineral, das von Långban, Wermland, stammt, enthält :

SiO_2	MnO	CaO	MgO	X [1]	Summe
33,70	51,19	0,95	12,17	0,44	98,45.

[1]) Glühverlust.

C. A. Burghardt (4) fand *Dioptas* in sehr kleinen Krystallen in Höhlungen eines Kieselkupfers aus Peru.

Nach G. vom Rath (5) zeigen *Granat*krystalle von Pfitsch neben ∞O, O und ∞O∞ eine Reihe sonstiger Flächen, die sich nur auf Symbole mit sehr complicirten Parameterverhältnissen, und selbst auf diese blofs annähernd, zurückführen lassen, z. B. $^{10}/_7$ O $^{12}/_{11}$, $^{28}/_5$ O $^{28}/_{23}$, $^{25}/_8$ O $^5/_2$ u. s. w. Auf diesen anomalen Flächen stellen sich häufig, auf den normalen seltener, Streifen und feine Furchen ohne bestimmte krystallonomische Lage ein. Nach Descloizeaux (6) sind es doppeltbrechende Lamellen, durch welche die Granatsubstanz durchsetzt wird. — Ch. Knap (7) fand Granaten vom Cap der guten Hoffnung, die in 0,2 bis 0,3 g schweren unregelmäfsigen Körnern, nur selten von einzelnen Krystallstücken begrenzt, vorkommen, zusammengesetzt aus :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Summe
39,06	21,02	2,69	18,70	0,58	12,09	5,02	99,16.

Spec. Gew. = 3,86.

G. A. König (8) beschreibt zwei *Grossular*varietäten von Leiperville am Crum Creek, Delaware County, Pennsylvanien (9).

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 305. — (2) Vgl. diesen JB. unter „Anorthit". — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 309; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 81; Jahrb. Min. 1878, 210. — (4) Chem. News 37, 228. — (5) Zeitschr. Kryst. 3, 173; Berl. Acad. Ber. 1878, 122; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 531 — (6) Zeitschr. Kryst. 3, 15. — (7) Chem. News 38, 109. — (8) Zeitschr. Kryst. 3, 301. — (9) Die näheren Verhältnisse des Vorkommens vgl. unter „Zoisit", diesen JB. S. 1237.

1. Bernsteingelb bis braungelb, meist derb, bisweilen ∞O. — 2. Licht smaragdgrün bis farblos, derb; analysirt von R. B. Chipman.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	X[1])	Summe	Spec. Gew.
1.	39,80	21,16	3,14	0,72	1,80	34,00	—	100,62	3,637
2.	39,08	23,26	0,80	0,86	7,60	28,50	0,32	100,42	3,238.

1) Glühverlust. — In Nr. 1. Spur von MgO.

Namentlich die erstgenannte Varietät entspricht sehr annähernd der Formel $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$. — P. Klien (1) fand *Chromgranat* auf Prehnit von Jordansmühl, Schlesien.

Ueber finnischen *Skapolith* vgl. unter „Titanit."

J. Hirschwald (2) und H. Baumhauer (3) setzen die Debatte über das Krystallsystem des *Leucits* (4) fort. — Ueber künstliche Darstellung des Leucit und *Nephelin* vgl. unter „Feldspathe."

H. Rauff (5) liefert Analysen einiger Mineralien der Nephelingruppe und bespricht den Zusammenhang der einzelnen Glieder derselben. Als Material für die *Nephelin*analysen dienten sorgsamst ausgewählte und mikroskopisch auf ihre Reinheit geprüfte Krystalle vom Vesuv und zwar für Nr. 1 und 2 aus den wesentlich von Nephelin, Sanidin und Glimmer gebildeten Auswürflingen, für Nr. 3 aus den metamorphosirten Kalken. Da diese Analysen übereinstimmend Kalkgehalt angaben, Rammelsberg (6) aber diesen als von Beimengungen herrührend bezeichnet, so wurden Nr. 4 und 5 mit noch einmal sorgsamst ausgewähltem Materiale angestellt, aber mit gleichem Erfolge eines constanten Kalkgehalts. Ueber den Glühverlust giebt folgende Versuchsreihe Aufschlufs. Es verloren drei Proben in Proc. :

	1.	2.	3.
zwischen 100° und 300°	0,11	0,13	0,20
„ 100° „ Weifsgluth	0,38	0,35	0,48
„ 300° „ Weifsgluth	0,27	0,27	0,37
„ Rothgluth u. Weifsgluth	0,14	0,12	0,23.

(1) Jahrb. Min. 1878, 54. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 85. — (3) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 287. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 1314. — (5) Zeitschr. Kryst. 2, 445; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 745. — (6) Vgl. JB. f. 1876, 1272.

Der Glühverlust mufs wesentlich Wasser sein, da nur ein minimaler Chlorgehalt (0,018 bis 0,028 Proc.) nachgewiesen werden konnte. Reactionen auf Schwefelsäure wurden nur bei Eläolith, nicht bei Nephelin erhalten. Die Analysen Nr. 1 bis 3 beziehen sich auf geglühten Nephelin; das Wasser wird bei der Berechnung der Formel als basisches in Vertretung der Alkalien betrachtet. So kommt R a u f f zu der Formel

$$\overset{I}{R}_8Al_8Si_9O_{34} = \left\{\begin{matrix} \overset{I}{R}_2Al_2Si_4O_{12} \\ 7\,\overset{I}{R}_2Al_2Si_2O_8 \end{matrix}\right\},$$

deren Werthe (Nr. 7) unter der Voraussetzung Ca(Mg) : H, Ka, Na = 1 : 10; H : Ka = 1 : 6 und Ka : Na = 1 : 5 berechnet und mit dem Mittel aus sämmtlichen fünf Analysen (Nr. 6) verglichen sind. Dafs sich auch R a m m e l s b e r g's Analyse (Nr. 8) dieser Formel unterordnen läfst, zeigt ein Vergleich mit Nr. 9, worin Ka : Na = 1 : 5 und Ca : Ka, Na = 1 : 60 angenommen ist. — *Cancrinit* betrachtet der Verfasser nicht als ein blofses Zersetzungsproduct des Nephelins, sondern hält das Carbonat für einen wesentlichen Bestandtheil und stützt Seine Ansicht aufser auf die Analyse auf den mikroskopischen Befund, der zwar Eisenoxydblättchen (als Pigment), unbestimmbare Krystallnadeln u. s. w. als Einschlüsse ergiebt, aber keinen Kalkspath. Zur Analyse dient Material von Miask, das für Nr. 10 und 11 mit Salzsäure, für Nr. 12 mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Fluorwasserstoff aufgeschlossen wurde. Der Gehalt an Chlor ist im Cancrinit eben so unbedeutend als im Nephelin. Der Glühverlust (CO_2 und H_2O) stellte sich nach 34 Stunden bis 400° zu 2,347 Proc., nach 6 Stunden Rothgluth zu 7,207 Proc., im Ganzen zu 9,554 Proc. heraus. Drei weitere Versuche lieferten 10,129 Proc., 10,024 Proc. und 10,434 Proc. nach zwei Stunden Weifsgluth. Der Wassergehalt wurde dann durch Subtraction des direct bestimmten Kohlensäuregehalts von dem Gesammtglühverlust bestimmt. Nach den Resultaten der Analysen wird die Formel

$$Na_8Al_8Si_9O_{34} + 2\,\overset{II}{R}CO_3 + 8\,H_2O =$$
$$\left\{\begin{matrix} Na_2Al_2Si_4O_{12} \\ 7\,Na_2Al_2Si_2O_8 \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} 8\,^5/_9\,CaCO_3 \\ ^4/_9\,Na_2CO_3 \end{matrix}\right\} + 6\,H_2O$$

aufgestellt, welche den Werthen unter Nr. 15 im Vergleich zu den Mittelwerthen (Nr. 14) der Analysen entspricht. — Zum Theil farblose, zum Theil weingelbe Krystalle in einem Auswürflinge des Monte Somma, zuerst für Davyn gehalten, stellten sich als *Mikrosommit* (1) heraus. Die Analysen Nr. 15 bis 17 betreffen die wasserhelle, Nr. 18 die weingelbe Varietät und zeigen die Identität beider. Auch hier ist das Carbonat ebenso wie das Sulfat integrirender Bestandtheil, ferner auch noch eine Schwefelverbindung, die letztere aber in minimaler Menge, da die Bestimmung des entwickelten Schwefelwasserstoffs durch Titriren mit Jod nur 0,06 bis 0,09 H_2S, 0,05 bis 0,08 S entsprechend, ergab. Bei Berechnung der Formel wird die Möglichkeit einer Vertretung zwischen Silicium und Kohlenstoff, beziehungsweise zwischen SiO_2 und CO_2, angenommen, wobei weitaus einfachere Zahlen resultiren, als durch getrennte Berechnung des Carbonats. Hiernach ist die Formel :

$$\left\{\begin{matrix} \overset{I}{R}_2SO_4 \\ 4\,\overset{I}{R}Cl \end{matrix}\right\} + 6\,\overset{I}{R}_2Al_2Si_2O_8 = 2\left\{\begin{matrix} CaSO_4 \\ 4\,NaCl \end{matrix}\right\} + 8\left\{\begin{matrix} 2\,CaAl_2Si_2O_8 \\ Na_2Al_2Si_2O_8 \\ Ka_2Al_2Si_2O_8 \end{matrix}\right\}$$

$$= \left\{\begin{matrix} 2\,(CaSO_4 & + & 8\,CaAl_2Si_2O_8) \\ 4\,NaCl & + & 8\,Na_2Al_2Si_2O_8 \\ 4\,NaCl & + & 8\,K_2Al_2Si_2O_8 \end{matrix}\right\},$$

welche unter Voraussetzung des Verhältnisses C : Si = 1 : 20 die Werthe Nr. 20, verglichen mit dem Mittel der Analysen Nr. 19 ergiebt. — Der *Davyn* endlich scheint, so weit die vorhandenen Untersuchungen erkennen lassen, in einem ähnlichen Verhältnisse zum Mikrosommit zu stehen, wie der Cancrinit zum Nephelin. — H. Rauff schliefst mit folgender Uebersicht der Glieder der Nephelingruppe :

(1) Vgl. JB. f. 1876, 1256; f. 1873, 1182; f. 1872, 1147.

Nephelingruppe:

A.) **Quadratisch:** *Leucit*, $K_2Al_2Si_4O_{12}$.

B.) **Hexagonal:** *Nephelin* (*Eläolith*), $\left\{\begin{array}{l} \overset{I}{R}_2Al_2Si_4O_{12} \\ 7\,\overset{I}{R}_2Al_2Si_2O_8 \end{array}\right\}$.

Mikrosommit, $\left\{\begin{array}{lll} 2\,(CaSO_4 & + & 3\,CaAl_2Si_2O_8) \\ 4\,NaCl & + & 3\,Na_2Al_2Si_2O_8 \\ 4\,NaCl & + & 3\,K_2Al_2Si_2O_8 \end{array}\right\}$.

Cancrinit (*Davyn*), $\left\{\begin{array}{l} \overset{I}{R}_2Al_2Si_4O_{12} \\ 7\,(\overset{I}{R}_2Al_2Si_2O_8) \end{array}\right\} + 4\,\overset{II}{R}CO_3 + 6\,H_2O$.

C.) **Regulär:** *Sodalith*, $2\,NaCl + 3\,Na_2Al_2Si_2O_8$.

Hauyn und *Nosean*, $\left\{\begin{array}{lll} x\ (CaSO_4 & + & 2\,CaAl_2Si_2O_8) \\ y\ (Na_2SO_4 & + & 2\,Na_2Al_2Si_2O_8) \\ z\ (NaCl & + & 2\,Na_2Al_2Si_2O_8) \end{array}\right\}$.

I. *Nephelin*; 1 bis 5. Analysen; 6. Mittelwerthe; 7. Formel; 8. Rammelsberg's Analyse; 9. Formel.

II. *Cancrinit*; 10 bis 12. Analysen; 13. Mittelwerthe; 14. Formel. — Spec. Gew. = 2,450.

III. *Mikrosommit*; 15 bis 18. Analysen; 19. Mittelwerthe; 20. Formel. — Spec. Gew. = 2,443 bis 2,444.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Cl	SO_3	CO_2	H_2O	Summe	O[1])	X[2])
I. 1.	43,91	33,56	—	1,58	0,28	15,58	4,98	—	—	—	—	99,79	—	—
2.	44,41	33,47	—	1,76	0,14	16,19	4,54	—	—	—	—	100,51	—	—
3.	43,79	32,80	—	1,32	0,20	16,28	4,82	—	—	—	—	99,16	—	—
4.	44,16	33,81	—	1,77	nicht	bestimmt		—	—	—	0,12	—	—	—
5.	44,23	33,88	—	1,42	"	"		—	—	—	0,14	—	—	—
6.	44,08	33,28	—	1,85	—	16,00	4,76	—	—	—	0,15	100,12	—	—
7.	44,60	33,90	—	1,68	—	15,10	4,58	—	—	—	0,14	100	—	—
8.	44,98	34,49	—	0,43	—	15,60	4,65	—	—	—	—	100,15	—	—
9.	44,80	33,67	—	0,30	—	16,67	5,06	—	—	—	—	100	—	—
II. 10.	37,40	28,08	0,37	7,09	—	17,96	0,16	—	—	6,20	3,99	101,25	—	—
11.	[illegible],16	28,82	0,51	6,82	—	17,54	0,23	—	—	6,12	4,07	100,77	—	—
12.	n. best.	29,31		7,61	—	17,06		—	—	n. bestimmt		—	—	—
13.	37,28	28,64		6,95	—	17,89		—	—	6,16	4,03	100,95	—	—
14.	37,15	28,33		6,85	—	18,01		—	—	6,05	3,71	100	—	—
III. 15.	32,88	28,64	—	10,55	—	10,74	6,44	7,14	4,03	1,68	—	101,55	1,61	99,94
16.	32,30	28,29	—	10,98	—	nicht		bestimmt			—	—	—	—
17.	31,94	28,18	—	10,23	—	11,85	7,84	7,04	3,69	1,47	—	102,24	1,59	100,65
18.	32,23	28,98	Spur	10,36	—	11,01	7,11	6,25	4,11	1,26	—	102,01	1,56	100,45
19.	32,21	28,52	—	10,53	—	11,20	7,13	7,04	3,94	1,42	—	101,99	1,59	100,40
20.	32,68	29,33	—	10,67	—	10,84	6,72	6,77	3,81	1,20	—	101,52	1,52	100.

[1]) Dem Chlorgehalt äquivalente Menge Sauerstoff. — [2]) Corrigirte Summe nach Abzug der dem Chlorgehalt äquivalenten Menge Sauerstoff.

G. Tschermak (1) publicirt einen ersten Theil umfassender Studien über die Mineralien der *Glimmergruppe*. Der Arbeit soll erst im folgenden JB., im Zusammenhang mit der Fortsetzung Erwähnung geschehen.

C. Rammelsberg (2) bezeichnet die von F. Berwerth (3) angewandte Methode, das Lithium durch phosphors. Natrium zu fällen, als mit Fehlerquellen behaftet, weil das Phosphat natriumhaltig resultire und die Lithiumbestimmung deshalb zu hoch ausfalle. Er wiederholte deshalb die Alkalienbestimmung in den von Berwerth analysirten *Lithiumglimmer*, wobei das Kalium durch Platinchlorid ausgefällt, Lithium- von Natriumchlorid durch Aetheralkohol getrennt und endlich der Chlorgehalt des Chlorlithiums in Lösung bestimmt wurden. Die neu gewonnenen Zahlen benutzt Er zu einer Correctur Seiner früheren Analysen, die wir mit diesen Veränderungen im Folgenden reproduciren :

1. Rozena. — 2. Paris, Maine. — 3. Juschakowa bei Mursinsk am Ural. — 4. Zinnwald.

	Fl	Cl	P_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	Mn_2O_3
1.	7,12	—	0,16	51,70	26,76	1,29	—	—
2.	5,60	—	—	50,39 [1])	28,43	—	—	Spur
3.	8,71	1,16	—	50,26	21,47	—	—	5,36
4.	7,62	—	—	46,44	21,84	1,27	10,19	—

	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Li_2O	H_2O	Summe
1.	—	0,40	0,24	10,29	1,10	3,75	0,30	103,11
2.	Spur	—	Spur	10,89	0,75	4,04	1,12	101,22
3.	—	—	"	11,08	0,54	4,88	0,66	104,12
4.	1,57	—	0,18	10,58	0,54	3,36	1,04	104,63.

[1]) Aus Berwerth's Analyse entnommen.

Hieraus berechnen sich die Verhältnisse :

	$\overset{I}{R}$	:	$\overset{VI}{(R_2)}$	:	Si	:	Fl
1.	2,0	:	1	:	3,2	:	1,5
2.	1,9	:	1	:	3,0	:	1,07
3.	2,36	:	1	:	3,41	:	2,0
4.	3,6	:	1	:	3,5	:	1,8

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 14. — (2) Berl. Acad. Ber. 1878, 616; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 649; Jahrb. Min. 1879, 399. — (3) Vgl. JB. f. 1877, 1316.

und (da die Glimmer als wasserfrei betrachtet werden) die Formeln

$$1. = \left\{\begin{matrix} 12\ R_2Al_2Si_2O_{10} \\ R_2Al_2Si_2Fl_{20} \end{matrix}\right\},$$

wobei Mg zum Al gerechnet, (K, Na) : Li = 1 : 1 und Na : K = 1 : 6 angenommen wird;

$$2. = \left\{\begin{matrix} 18\ R_2Al_2Si_2O_{10} \\ R_2Al_2Si_2Fl_{20} \end{matrix}\right\},$$

worin Na : K = 1 : 9, während die übrigen Verhältnisse wie in Nr. 1;

$$3. = \left\{\begin{matrix} 10\ R_{14}(R_2)_6Si_{20}O_{66} \\ R_{14}(R_2)_6Si_{20}Fl_{130} \end{matrix}\right\},$$

worin Mn : Al = 1 : 6; (K, Na) : Li = 3 : 4; Na : K = 1 : 15 und Cl : Fl = 1 : 15;

$$4. = \left\{\begin{matrix} 12\ R_{12}Fe_4(Al_2)_6Si_{21}O_{70} \\ R_{12}Fe_4(Al_2)_6Si_{21}Fl_{140} \end{matrix}\right\},$$

worin (Fe_2) zu (Al_2), Mn zu Fe gerechnet ist und (K, Na) : Li = 1 : 1; Na : K = 1 : 6 angenommen wird. — Ueber zinnhaltige Lithiumglimmer vgl. Geologie (Gangbildungen).

C. W. Gümbel (1) identificirt auf Grund der folgenden Analyse den wachsgelben glimmerartigen Bestandtheil der von Theobald Casannaschiefer genannten gneifsähnlichen Gesteine mit *Sericit*. Die analysirte Probe stammt aus dem Val Taors bei Bergün.

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
50,37	0,80	26,80	5,40	0,95	0,76	7,67	3,80	4,25	100,80.

F. J. Wiik (2) giebt eine kurze Notiz über die optische Beschaffenheit des *Phlogopits* von Pargas, wonach die in dem brachydiagonalen Querschnitte liegenden Achsen einen Winkel von 10 bis 30° bilden.

W. C. Brögger (3) fand bei wiederholten Messungen das von G. A. König und H. Bücking (4) als monoklin be-

(1) Jahrb. Min. 1878, 383. — (2) Zeitschr. Kryst. 2, 497. — (3) Zeitschr. Kryst. 2, 278. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 1317 u. 1318.

stimmte Krystallsystem des norwegischen *Astrophyllits* triklinisch mit den Elementen :

a : b : c = 0,2268 : 1 : 0,2908;

bc = 86°7'57"; ac = 90°26'40"; ab = 89°44'24".

Von den Glimmern ist der Astrophyllit nach Brögger zu trennen, da er andere Formen, anderen optischen (positiven) Charakter und andere Absorptionsverhältnisse zeigt, auch die durch die Spaltbarkeit erzeugten Blättchen bei weitem geringere Elasticität besitzen, als die der Glimmer. Das Mineral findet sich, in Leukophan, Feldspath, Glimmer und mehreren anderen Mineralien eingewachsen auf Gängen der Augitsyenite der Insel Loven und anderer Orte des Gebiets zwischen Langesundsfjord und Christianiafjord.

N. v. Kokscharow's (1) Arbeit über *Waluewit* (2) wird reproducirt; dabei unterliegen aber die Formen der Deutung als monokline, was durch optische Untersuchung von Seiten H. Bücking's bestätigt wird.

Nach C. Klement (3) enthält der schwarzgrüne *Chlorit* aus dem Zillerthale :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
25,84	19,58	4,42	25,99	13,57	11,34	100,74	2,97.

Hervorgehoben wird, daſs dieser Chlorit im Gegensatz zu anderen sehr schnell und vollständig durch Fluſssäure und Schwefelsäure aufgeschlossen wurde.

G. A. König (4) nennt *Protovermiculit* eine graugrüne, oberflächlich gelbe oder broncefarbene glimmerähnliche Substanz von Magnet Cove, Arkansas, und bezieht sie auf die Formel $\overset{II}{R}_3(\overset{VI}{R}_2)Si_3O_{12} + H_2O$. Hiernach würde sich das neue Mineral nur durch einen geringeren Wassergehalt von Cooke's Culsageeit (5) mit $3H_2O$ unterscheiden. Ferner analysirte Er den *Jefferisit* (6) von West Chester wiederholt und erhielt Werthe,

(1) Zeitschr. Kryst. 2, 51. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 1317, wo aber das Mineral fälschlich Wiluewit genannt wurde. — (3) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 365. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 107. — (5) Vgl. JB. f. 1874, 1266. — (6) Vgl. JB. f. 1873, 1153; f. 1866, 916.

welche auf die Formel $\overset{II}{R}_5(\overset{VI}{R}_2)_2Si_5O_{21} + 6\,H_2O$ hinweisen. Cooke hatte dem Mineral die Formel $\overset{II}{R}_4(\overset{VI}{R}_2)_2Si_5O_{20} + 6\,H_2O$ gegeben.

1 *Protovermiculit.* — 2. *Jefferisit.*

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	H_2O [1])	H_2O [2])	Summe	Spec. Gew.
1.	33,28	14,68	6,36	0,57	21,52	3,36	20,54	100,51	2,269
2.	33,03	17,38	7,41	1,44	20,16	10,10	10,80	100,32	—

1) Chemisch gebunden. — 2) Hygroskopisch, über Schwefelsäure abscheidbar.

F. J. Wiik (1) belegt ein dem Delessit verwandtes Mineral aus dem Eurakirchspiele im südöstlichen Finnland mit dem Namen *Euralit* (richtiger : *Euralith.* F. N.). Die Analyse der dunkelgrünen mikrokrystallinischen Masse, welche Klüfte eines olivinhaltigen Diabases (2) ausfüllt, ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
33,68	12,15	6,80	15,66	17,92	1,34	11,49	99,04	2,62.

Nach S. R. Paikull (3) besitzt ein in Pseudomorphosen vorkommender, braun gefärbter *Serpentin* von Långban, Wermland, folgende Zusammensetzung :

SiO_2	Fe_2O_3	FeO	MnO	Al_2O_3	CaO	MgO	H_2O
42,40	7,51	1,84	7,77	0,90	2,80	24,60	10,00.

Außerdem : 0,30 PbO (fraglich); 0,04 K_2O; 0,47 Na_2O und eine Spur P_2O_5; Summe = 98,63; spec. Gew. = 2,437.

Es würde diefs der Formel $R_4Si_3O_{10} + 10\,H_2O$ entsprechen. — Calderon (4) untersuchte spanische Ophite mikroskopisch.

G. A. König (5) fand *Enstatit* als Begleiter des Korunds, Spinells und Chlorits von Georgia. Wegen einer scheinbar der schiefen Endfläche parallel gehenden Spaltungsfläche ist König geneigt, das Mineral für monoklin zu halten. Die Analyse ergab :

SiO_2	MgO	FeO	MnO	Al_2O_3	H_2O	Summe	Spec. Gew.
57,70	35,82	4,96	0,20	0,91	0,78	100,37	3,235.

P. Trippke (6) beschreibt zwillingsartige Verwachsungen

(1) Zeitschr. Kryst. 2, 495. — (2) Vgl. diesen JB. unter „Augit". — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 309; Jahrb. Min. 1878, 210. — (4) N. Arch. ph. nat. 64, 353. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 106. — (6) Jahrb. Min. 1878, 673; Zeitschr. geol. Ges. 30, 165; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 93.

zwischen *Enstatit* und *Diallag* aus den Olivinknollen des Basaltes vom Gröditzberg bei Goldberg, Schlesien.

F. Pisani (1) fand einen *Hypersthen*, vermuthlich von Arvieu, Departement Aveyron, zusammengesetzt aus :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	X [1]	Summe	Spec. Gew.
51,00	5,65	13,60	28,20	0,20	98,66	3,33.

[1]) Glühverlust.

Die optische Untersuchung des Minerals, welches neben Labrador (2) vorwaltender Bestandtheil eines Hypersthenits ist, ergab starken Dichroismus, eine negative Bisetrix, den Achsenwinkel $= 96^0$, $\rho > v$.

F. J. Wiik (3) publicirt Analysen finnischer Augite und Hornblenden.

1. *Malakolith*, farblos oder schwach gefärbt, in Kalkstein; Wampula; analysirt von Suchsdorff.

2. *Malakolith*, grün; Tavastby; analysirt von Renqvist.

3. *Augit*, grün, in Orthoklas; Helsingfors; analysirt von H. Serenius.

4. u. 5. *Anthophyllit*, dunkelbraun mit blauer Farbenwandlung; 4. analysirt von O. Rosenius, 5. von K. Stadius.

6. *Anthophyllitähnliche Hornblende*, grünlichschwarz ohne Farbenwandlung; analysirt von A. Wasastjerna; 4. bis 6. von Stansvik bei Helsingfors.

7. *Hypersthen* (?), dunkelgrün, von Sandhamn, analysirt von F. J. Wiik.

8. *Augit* aus einem olivinhaltigen Diabas (4) aus dem Eurakirchspiele, südöstliches Finnland; analysirt von F. J. Wiik.

	SiO_2	CaO	MgO	FeO	MnO	Al_2O_3	Summe	Spec. Gew.
1.	51,88	23,88	17,09	4,32	0,89	1,19	99,25	—
2.	52,80	19,08	18,31	5,52	—	6,10	101,81	3,045
3.	51,47	17,51	11,98	15,06	—	3,91	99,93	—
4.	51,74	1,79	16,45	20,35	0,41	8,55	99,29	3,022 bis
5.	52,05	1,35	17,24	20,72	0,26	9,46	101,08	3,045
6.	49,1	3,9	9,4	28,8	—	7,9	98,5	—
7.	48,64	3,28	16,54	27,42	—	4,28	100,16	—
8.	50,18	19,49	11,31	18,35	—	—	99,33	3,24.

(1) Compt. rend. **86**, 1419; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 434. — (2) Vgl. diesen JB. daselbst. — (3) Zeitschr. Kryst. **2**, 498. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1248.

Nach G. vom Rath (1) krystallisirte eine Schlacke von der Hütte Oberschlema bei Schneeberg in Formen des Augits, ∞P(87°), ∞P∞, ∞P∞. Die Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Summe
49,32	2,68	8,83	20,92	16,70	98,45.

Solche thonerdearme Augite sind als Schlacken selten.

L. Gruner (2) beschreibt einen Fall zufälliger Bildung künstlichen *Diopsids*. Man hatte behufs Auskleidung einer Bessemerbirne mit einer Phosphor bindenden Masse sehr basische Ziegel dargestellt und dieselben in einem von kieselreichem Materiale erbauten Ofen mehrtägig erhitzt. Im Ofen fand sich als Product der Wechselwirkung zwischen den säurereichen Ofenwandungen und den nächst der Wandung gelegenen Ziegeln ein Haufwerk von graulichweifsen Krystallen vor, deren Winkel mit denen des Diopsids genau stimmten. Die Analyse ergab :

SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Summe
52,6	0,3	27,8	18,9	99,6.

C. Dölter (3) setzt Seine (4) Untersuchungen der Mineralien der Augitgruppe fort und discutirt auch die neuen Analysen im Sinne der Tschermak'schen Hypothese.

1. *Diopsid*, Achmatowsk; lichtgrüne Krystalle. — 2. Lichter, 3. dunkelgrüner *Diopsid* vom Zillerthal; beide Varietäten oft an einem und demselben Krystalle entwickelt. — 4. *Diopsid* aus dem Staate New-York; körnig-stengelig, selten mit Krystallflächen. — 5. *Diopsid* von Arendal; große säulenförmige Krystalle. — 6. *Baikalit* vom Baikalsee; stengelige Massen mit einzelnen Krystallflächen; Mittel aus zwei Analysen. — 7. *Diopsid* von Nordmarken; große Krystalle. — 8. *Hedenbergit* von Tunaberg; schwarzgraue Krystalle, durch Quarz und schwarze Körner (vermuthlich Kobaltglanz) verunreinigt, jedoch nicht in dem Maße, daß die Resultate der Analyse beeinflußt werden könnten. — 9. *Pyroxen* von Arendal; dicksäulenförmige Krystalle, mit Kalkspath und Magneteisen verunreinigt; der erstere wurde mit Essigsäure entfernt, das letztere in der Berechnung dadurch paralysirt, daß man Fe_3O_4 abzog; eine entsprechende Menge FeO wurde deshalb nicht gleichzeitig abgezogen, weil

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 98. — (2) Compt. rend. 87, 937; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 448. — (3) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 49; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 657. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 1328.

kleine rothbraune Flecken, die man für oxydirtes Oxydul nahm, etwa der eigentlich mit in Rechnung zu ziehenden Menge FeO zu entsprechen schienen. — Die geprüften Proben waren frei von Kalium und Fluor, dagegen etwas natriumhaltig, aber nur in unberechenbarer Menge.

	SiO_2	CaO	MgO	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Summe	Spec. Gew.
1.	54,45	24,89	15,65	3,81	0,55	0,99	100,34	3,169
2.	54,85	24,99	16,02	3,29	0,15	0,25	99,55	—
3.	54,18	24,69	16,38	3,09	0,89	1,72	100,50	3,192
4.	52,79	24,91	16,09	5,02	0,62	1,45	100,88	3,201
5.	53,28	24,29	15,63	4,50	1,08	1,37	100,15	3,242
6.	53,95	25,14	16,40	3,49	0,97	0,78	100,73	3,242
7.	50,91	22,98	7,21	17,34	0,76	0,17	99,58[1])	3,311
8.	47,62	21,53	2,76	26,29	0,10	1,88	100,18	3,492
9.	45,50	22,25	3,45	15,59	0,60	7,17	99,56	3,291.

1) Einschliefslich 0,21 Proc. MnO.

Die folgenden Zahlen geben die Verhältnisse der von Tschermak angenommenen Silicate im directen Anschlusse an die früher (1) publicirte Tabelle.

	$MgCaSi_2O_6$	:	$FeCaSi_2O_6$	:	$MgFe_2SiO_6$	:	$MgAl_2SiO_6$
in 1. =	111	:	16	:	1	:	3
„ 2. =	90	:	1	:	0	:	0
„ 3. =	71	:	8	:	1	:	2
„ 4. =	98	:	18	:	1	:	4
„ 5. =	54	:	9	:	1	:	2
„ 6. =	81	:	10	:	1	:	2
„ 7. =	27	:	38	:	1	:	0
„ 8. =	2	:	19	:	0	:	1
„ 9. =	2	:	3	:	0	:	1.

Derselbe (2) analysirte ferner, um auch die natriumhaltigen Augite in Seinem Sinne zu discutiren, *Aegirin* von Brevig und *Akmit*. Von den Werthen der Analyse des ersteren (Nr. 1) ist zunächst, als mikroskopisch nachweisbarer Einschlufs, Orthoklas (2,01 Proc. aus der gefundenen Kalimenge berechnet) abzuziehen; dann läfst sich das Mineral als eine isomorphe Mengung von 77,0 Proc. eines besonderen Aegirinsilicats,

(1) Vgl. JB. f. 1877, 1325. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 372; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 91; Jahrb. Min. 1879, 157.

$Na_2(\overset{vi}{Fe_2})Si_4O_{12}$ (Nr. 3), 9,9 Proc. Diopsid, $Ca_2Mg_2Si_4O_{12}$, 11,6 Proc. Hedenbergit $Ca_2Fe_2Si_4O_{12}$ und 1,5 Proc. eines analogen Mangansilicats, $Ca_2Mn_2Si_4O_{12}$ betrachten. Zieht man nämlich die Werthe der letztgenannten Formeln von der Analyse ab, so resultiren, auf 100 umgerechnet, die Werthe unter Nr. 2, die denen der Formel $Na_2(\overset{vi}{Fe_2})Si_4O_{12}$ entsprechen. Im Akmit, dessen Analyse die Werthe unter Nr. 4 ergab, läſst sich dasselbe charakteristische Natriumsilicat annehmen (89,0 Proc.), daneben 6,0 Proc. $Fe_2(Fe_2)_2Si_2O_{12}$, 3,7 Proc. $Fe_2(Al_2)_2Si_2O_{12}$ und 1,3 Proc. $Ca_2Mn_2Si_4O_{12}$, letztere den in den Augiten vorausgesetzten Silicaten analoge Verbindungen. Reducirt man die Analyse auf das Aegirin-Akmit-Silicat, so erhält man die Werthe Nr. 5, welche sich von Nr. 3 nur durch höheren Gehalt an Kieselsäure unterscheiden, möglicherweise in Folge mikroskopisch nachweisbarer Quarzeinschlüsse.

1. *Aegirin*; a. und b. Analysen, c. Mittel. — 2. Reduction auf 100 nach Abzug der isomorphen Beimengungen. — 3. Formel. — 4. *Akmit.* — 5. Reduction auf 100 nach Abzug der isomorphen Beimengungen.

	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe
1a.	51,54	26,38	3,24	0,58	0,35	4,85	1,94	0,34	11,02	100,24
b.	51,94	25,96	3,72	0,36	0,57	5,29	1,64	0,34	11,02	100,84
c.	51,74	26,17	3,48	0,47	0,46	5,07	1,79	0,34	11,02	100,54
2.	51,54	34,10	—	—	—	—	—	—	14,36	100
3.	51,95	34,64	—	—	—	—	—	—	13,41	100
4.	51,35	32,11	2,59	1,59	0,37	Spur	—	Spur	11,39	99,40
5.	54,72	32,45	—	—	—	—	—	—	12,83	100.

Spec. Gew.: Aegirin = 3,501; Akmit = 3,520.

F. Becke (1) fand Akmit im Eläolithsyenit (Ditroït) von Ditro, Siebenbürgen.

C. Dölter (2) untersuchte *Spodumen* von Neuem, namentlich um das Lithium nach der auch von Berwerth (3) ein-

(1) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 554. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 517; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 98; Jahrb. Min. 1879, 602. — (3) Rammelsberg's Kritik dieser Methode siehe unter Lithiumglimmer, diesen JB. S. 1265; ferner vgl. JB. f. 1877, 1316.

gehaltenen Methode zu bestimmen. Im Spodumen von Norwich (Nr. 1) wird das Kalium beigemengtem Orthoklas (0,74 Proc.), MgO, CaO und FeO Hedenbergit, (1,46 Proc.) zugeschrieben und der kleine dann noch restirende Ueberschufs an CaO (0,10 Proc.) bei Berechnung der Formel vernachlässigt. In der Varietät von Brasilien (Nr. 3) kommen ebenfalls CaO und FeO als Hedenbergit (2,99 Proc.), nebst einem kleinen Ueberschufs (0,26 Proc.) FeO in Abzug. Als Formel wird $\overset{I}{R}_2Al_2Si_4O_{12}$ aufgestellt, welche für 93 Proc. Lithiumsilicat und 7 Proc. Natriumsilicat die Werthe unter Nr. 5 ergiebt und den Zusammenhang, der zwischen Spodumen einerseits und Akmit und Aegirin andererseits in morphologischer Hinsicht besteht, auch chemisch (1) zum Ausdruck bringt.

1. Spodumen von Norwich, Analyse. — 2. Nach Abzug von Orthoklas und Hedenbergit auf 100 reducirt. — 3. Spodumen von Brasilien, Analyse. — 4. Nach Abzug von Hedenbergit auf 100 reducirt. — 5. Formel.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Li_2O	Na_2O	K_2O	Summe
1 (gef.).	63,79	27,08	0,39	0,73	0,21	7,04	1,10	0,12	100,41
2 (corr.).	63,82	27,70	—	(0,10)	—	7,25	1,13	—	100
3 (gef.).	63,34	27,66	1,15	0,69	Spur	7,09	0,98	—	100,91
4 (corr.).	63,25	28,24	(0,26)	—	—	7,24	1,01	—	100
5 (ber.).	64,01	27,42	—	—	—	7,50	1,07	—	100.

In 3. Spur von Mn.

C. Rammelsberg (2) gewann aus einem Gemenge von Pollux (3) und *Petalit* genügendes Material, um auch den letzteren Körper zu analysiren. Obgleich hierbei das Verhältnifs R : Al_2 : Si = 1,34 : 1 : 8,2 resultirt, so glaubt Rammelsberg doch unter Annahme eines Alkaliverlustes durch beginnende Verwitterung dafür 1,5 : 1 : 7,5 substituiren und auch diesen Petalit der Formel $\overset{I}{R}_6(Al_2)_4Si_{30}O_{75} = 3\overset{I}{R}_2Si_2O_5 + 4Al_2Si_6O_{15}$ unterordnen zu sollen.

(1) Vgl. Dölter's Formeln für Akmit und Aegirin diesen JB. S. 1251. — (2) Berl. Acad. Ber. 1877, 13; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 87; Ber. 1878, 194; Berg- und hüttenm. Zeit. 37, 282; Jahrb. Min. 1878, 651. — (3) Vgl. diesen JB. unter "Zeolithe".

SiO_2 [1])	Al_2O_3	Li_2O	Na_2O	K_2O	X [2])	Summe	Spec. Gew.
78,07	17,55	2,77	1,04	0,43	0,34	100 [3])	2,386.

1) Aus der Differenz bestimmt. — 2) Glühverlust. — 3) Die Summirung ergiebt 100,2.
F. N.

C. Dölter (1) ist geneigt, unter der Voraussetzung, dafs der Lithiumgehalt des Petalits durch die bislang angewandten Methoden (2) zu niedrig gefunden worden sei, dem Petalit in seinen lithiumreichsten Varietäten die Formel $Li_2Al_2Si_{10}O_{24}$ zu geben, den Natriumgehalt aber und die Abweichungen im Siliciumgehalt auf isomorphe Beimengung eines siliciumärmeren Natriumsilicats von der Formel des Spodumens (3) $Na_2Al_2Si_4O_{12}$ zurückführen zu müssen. Hierdurch würde die Isomorphie zwischen Spodumen und Petalit erklärt und könnte auch in den betreffenden Formeln durch folgende Anordnung einen Ausdruck finden:

Spodumen $\left\{\begin{array}{lll} Li_2(Al_2) & \overset{I}{Li_2}(\overset{VI}{Al_2}) & Si_8O_{24} \\ Na_2(Al_2) & \overset{I}{Na_2}(\overset{VI}{Al_2}) & Si_8O_{24} \end{array}\right.$

$\left.\begin{array}{lll} Na_2(Al_2) & Na_2(Al_2) & Si_8O_{24} \\ Li_2(Al_2) & \overset{IV}{Si_2} & Si_8O_{24} \end{array}\right\}$ Petalit.

G. Lebedew (4) corrigirt die sich widersprechenden Angaben über den Fundort des uralischen *Rhodonits* dahin, dafs es nur *eine* ergiebige Grube giebt, aus der 1877 gegen 59000 kg an die Schleiferei in Catharinenburg abgeliefert wurden. Dieselbe liegt am rechten Aramilka-Ufer, 1,5 km vom Dorfe Malaja Sjedelnikowaja, 25 km südsüdöstlich von Catharinenburg. Der Rhodonit bildet hier einen 2,7 m mächtigen Gang in einem grauen Thonschiefer. Nur vorübergehend und wegen Unschönheit des Materials resultatlos wurden Versuchsbaue am linken Puschkaricha-Ufer, 49 km von Catharinenburg unternommen, wo das Mineral als Einsprengling und in Nestern in einem Granit durchsetzenden Quarzgange vorkommt.

P. Groth (5) kommt in Seinem Referate über Bertrand's (6) Arbeit durch Controlmessungen an den Bertrand'schen Kry-

(1) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 529; im Ausz. Zeitschr. Kryst. [illegible], 95. — (2) Vgl. dagegen in diesem JB. S. 1245 die Kritik der von Berwerth, Dölter u. s. w. angewandten Methoden durch Rammelsberg. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1252. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. [illegible], 501. — (5) Zeitschr. Kryst. [illegible], 199. — (6) Vgl. JB. f. 1877, 1327.

stallen und an solchen der Mineraliensammlung zu Christiania zur Annahme eines monoklinen Krystallsystems für *Leukophan* und berechnet aus den besten Messungen

$$a : b : c = 1{,}061 : 1 : 1{,}054 ; \quad ac = 90^0 0'.$$

Ueber das Vorkommen theilt Er nach Brögger mit, dafs sich Leukophan mit Algirin, Eläolith, Magneteisen und Mosandrit auf feldspathreichen Gängen der Insel Loven im Langesundfjord in Norwegen vorfindet und vermuthlich nur die neuestens in den Handel gekommenen kleineren Krystalle von der benachbarten Insel Stockö stammen.

W. A. Rofs (1) publicirt Notizen über die Löthrohrreactionen der *Zeolithe* und einiger anderer Silicate. — M. Websky (2) behandelt die Färbungen der Zeolithe, namentlich die von organischen Stoffen herrührenden der Arten aus dem Granite von Gräben bei Striegau in Schlesien. Er betont, dafs die verschiedenen Arten von Zeolithen dieses Fundorts sehr verschiedene Intensität der Färbung zeigen, also eine an der Species hängende Verschiedenheit der Receptionsfähigkeit gegenüber den färbenden Stoffen besitzen. Ordnet man die schlesischen Zeolithe nach der Gröfse derselben, so erhält man folgende absteigende Reihe : Chabasit, Desmin, Heulandit, Laumontit.

C. Rammelsberg (3) bestimmte ein als *Pollux* (oder wie der Analytiker ihn nennt : *Pollucit*) von S. Piero, Elba, bezeichnetes Stück nach dem spec. Gew. = 2,735 als Gemenge von Pollux und Petalit (4), fand aber einzelne Bruchstücke von höherem, das des Pollux erreichendem spec. Gew. = 2,868. Die Analyse (Nr. 1) ergab Werthe, welche auf die Formel $\overset{I}{R}_2Al_2Si_5O_{14} + H_2O$, worin $\overset{I}{R}$ = (Na, K) : Cs = 3 : 7, hinweisen (Nr. 2).

	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	Cs_2O	H_2O	Summe
1 (gef.).	48,15 [1])	16,31	2,48	0,47	30,00	2,59	100
2 (ber.).	47,13	16,12	2,92	—	31,01	2,82	100.

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

(1) Chem. News 38, 206 u. 286. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 75; Zeitschr. Kryst. 3, 517. — (3) Berl. Acad. Ber. 1878, 9; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 4, 87; Ber. 1878, 194; Berg- u. hüttenm. Zeit. 37, 232; Jahrb. Min. 1878, 651. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1253.

A. v. Könen (1) fand an *Phakolith*krystallen vom Stempel bei Marburg die Formen $^3/_2P2$ und $-2R$. Zwei unvollständige Analysen ergaben :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O K_2O
47,27	22,67	7,78	4,52
—	24,92	6,15	4,66.

Kleine, stark zersetzte Krystalle auf wasserhellem Phillipsit aufsitzend wurden als *Faujasit* gedeutet.

P. v. Jeremejew (2) mafs *Heulandit*krystalle aus dem Turkestan. Dieselben kommen, meist durch mikroskopisch nachweisbaren Eisenglanz dunkel fleischroth gefärbt, seltener farblos, mit Quarz und Kalkspath im Melaphyr am Südabhange des Ak-Burchan-Gebirges im Wernenskoi-Districte des Gebietes Sjemipalatinsk vor und führen zu folgenden, von älteren Angaben fast gar nicht abweichenden Elementen :

$$a : b : c = 0{,}40294 : 1 : 0{,}85614 ; \quad ac = 88^\circ 29' 20''.$$

P. Trippke (3) bestätigt durch optische Untersuchung der Sirgwitzer Krystalle A. Streng's (4) Deutung der *Phillipsit*formen als monoklin. — A. v. Lasaulx (5) fafst auch den *Desmin* als monoklin krystallisirend auf und kommt zu dem Resultate, dafs „Harmotom, Phillipsit und Desmin nur eine wohl charakterisirte Gruppe" bilden. Die Stellung, welche Er den Desminkrystallen giebt, wandeln das bisherige P zu ∞P, $\infty \bar{P} \infty$ zu $0P$, $\infty \breve{P} \infty$ zu $\infty P \infty$, $0P$ zu $+P\infty$, ∞P zu $P\infty$ um und es berechnen sich die Achsenelemente zu folgenden Werthen, denen Streng's Angaben für Harmotom und Phillipsit sehr nahe kommen :

Desmin	$a : b : c = 0{,}76286 : 1 : 1{,}19395 ; \quad ac = 50^\circ 49' 9''$;
Harmotom	$a : b : c = 0{,}70815 : 1 : 1{,}231 ; \quad ac = 55^\circ 10'$;
Phillipsit	$a : b : c = 0{,}70949 : 1 : 1{,}2563 ; \quad ac = 55^\circ 37'$.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 97. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 504. — (3) Jahrb. Min. 1878, 681; vgl. hierzu v. Lasaulx's Bemerkung in Jahrb. Min. 1878, 880; Zeitschr. geol. Ges. 30, 178; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 93. — (4) Vgl. JB. f. 1875, 1226. — (5) Zeitschr. Kryst. 2, 576; im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 82.

W. Fresenius (1) untersuchte, nachdem Er die monokline Natur des Phillipsits ebenfalls optisch bestätigt hatte und damit die Isomorphie mit Harmotom unter Annahme der von Streng (2) durchgeführten Stellung und Bezeichnung der Phillipsitformen, die verwandten Mineralien auch chemisch. Die unten reproducirten Analysen erweiterte Er durch Versuche über den Wassergehalt bei verschiedenen Temperaturen, fand aber, dafs sich vorläufig die nachweisbare Gesetzmäfsigkeit auf ein stetiges Sinken des Wassergehalts bei steigender Temperatur und ein stetiges Steigen des ersteren bei Abnahme der letzteren beschränkt. Die Discussion der eigenen und der früheren Analysen der betreffenden Stoffe führt nun Fresenius zu dem Schlusse, dafs die Phillipsite sich einer und derselben Formel *nicht* unterordnen, dafs sie sich aber als Mischlinge zweier Endglieder ausdrücken lassen, analog Tschermak's Feldspathhypothese und Streng's (3) Ansichten über den Chabasit. Geht man zunächst von der wasserfreien Substanz aus, so ist RO : R_2O_3 in allen Phillipsiten (und Desminen) constant und dieselben lassen sich auffassen als :

$$x(RO, R_2O_3, a\,SiO_2) + y(RO, R_2O_3, b\,SiO_2).$$

Der Wassergehalt steigt, wie beim Chabasit, mit zunehmendem Gehalt an Kieselsäure. Alle diese Verhältnisse lassen sich nun in Formeln bringen, die für die drei Gruppen : Feldspathe, Chabasite und Kreuzsteine (Phillipsit, Desmin, Harmotom) die gröfste Analogie besitzen, wenn man sich für die zwei erst genannten Gruppen den Streng'schen (4) Vorschlägen anschliefst. Es sind dann die Mineralien der betreffenden Gruppen Mischlinge aus folgenden Endgliedern :

Feldspathe	$\overset{II}{R}Al_2$	Si_2	Si_4O_{16}	und
Kreuzsteine	$\overset{II}{R}Al_2$	Si_2	$Si_4O_{16} + 6\,H_2O$	
Chabasite	$\overset{II}{R}Al_2$	Si_2	$Si_4O_{16} + 8\,H_2O$	

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 42; im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 596. — (2) Vgl. JB. f. 1875, 1226. — (3) Vgl. JB. f. 1877, 1327. — (4) Vgl. JB. f. 1871, 1148; f. 1877, 1327.

Feldspathe	$\overset{II}{R}Al_2$	$\overset{II}{R}Al_2$	Si_4O_{16}
Kreuzsteine	$\overset{II}{R}Al_2$	$\overset{II}{R}Al_2$	$Si_4O_{16} + 6\,H_2O$
Chabasite	$\overset{II}{R}Al_2$	$\overset{II}{R}Al_2$	$Si_4O_{16} + 8\,H_2O$.

Endlich macht Fresenius darauf aufmerksam, daſs wenigstens für einige, Chabasit und Phillipsit gemeinsame Fundorte sich ein Zusammenhang in der chemischen Zusammensetzung beider Mineralien nachweisen läſst : mit dem kieselsäureärmeren Chabasit ist auch ein ähnlich zusammengesetzter Phillipsit, mit kieselsäurereichem Chabasit ein gleicher Phillipsit paragenetisch verknüpft.

I. *Phillipsit* von Aci Castello, Sicilien; kugelige, nach auſsen krystallisirte Aggregate in Hohlräumen einer doleritischen Lava. Wegen einer geringen Kohlensäureentwickelung wurde das Material mit Essigsäure ausgezogen; 1. bis 3. auf lufttrockene Substanz, 4. bis 6. auf solche bei 100° getrocknet berechnet; 1., 2., 4. u. 5. Analysen, 3. u. 6. Mittelwerthe.

II. *Phillipsit* von Nidda, Hessen; krystallisirt in den Hohlräumen eines Basaltmandelsteins; 7. bis 9. lufttrocken, 10. bis 12. bei 100° getrocknete Substanz; 9. u. 12. Mittelwerthe aus 7. u. 8., beziehungsweise 10. u. 11.

III. *Phillipsit* von Annerod bei Gieſsen; Krystalle aus Basaltmandelstein; 13. u. 14. lufttrockene, 15. u. 16. bei 100° getrocknete Substanz. Wegen der trotz gleichem Fundorte vorliegenden Differenzen wurden keine Mittelwerthe berechnet.

IV. *Phillipsit* von der Limburg, Kaiserstuhlgebirge; Krystalle auf einer aus Phillipsit und Kalkspath bestehenden Decke im Limburgit. Da sich der Kalkspath mechanisch nicht ganz entfernen lieſs, so wurde im Essigsäureauszug Mg und Ca bestimmt und in Abzug gebracht. 17 u. 18. Analysen, 19. Mittel der lufttrockenen Substanz; 20. u. 21. Analysen, 22. Mittel des bei 100° getrockneten Materials.

V. *Harmotom* von Oberstein, auf Kalkspath und innig mit demselben verwachsen, so daſs vor der Analyse das Material mit Essigsäure ausgezogen werden muſste. 23. lufttrockene, 24. bei 100° getrocknete Substanz.

		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	BaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
I.	1.	46,89	21,44	0,21	3,64	—	0,08	2,66	7,14	18,28	100,34
	2.	n. best.	21,38	0,10	3,60	—	0,07	n. best.	n. best.	n. best.	—
	3.	46,89	21,38	0,15	3,62	—	0,07	2,66	7,14	18,28	100,19
	4.	48,67	22,25	0,22	3,77	—	0,07	2,76	7,47	15,17	100,38
	5.	n. best.	22,14	0,11	3,78	—	0,07	nicht	bestimmt		—
	6.	48,67	22,20	0,16	3,75	—	0,07	2,76	7,47	15,17	100,25
II.	7.	47,75	21,32	0,20	8,09	—	—	5,46	0,64	16,81	100,27
	8.	47,55	21,19	0,10	8,01	—	—	5,36	0,68	16,81	99,65
	9.	47,65	21,26	0,15	8,05	—	—	5,41	0,64	16,81	99,96
	10.	48,80	21,79	0,20	8,27	—	—	5,58	0,65	14,98	100,27
	11.	48,60	21,65	0,10	8,19	—	—	5,47	0,65	14,98	99,64
	12.	48,70	21,72	0,15	8,28	—	—	5,52	0,65	14,98	99,95
III.	13.	51,72	18,95	0,53	5,19	1,34	0,11	4,41	0,96	16,99	100,20
	14.	51,79	19,00	0,94	7,08	0,08	0,15	3,94	0,52	17,68	100,88
	15.	54,00	19,88	0,55	5,48	1,40	0,12	4,68	1,00	13,15	100,11
	16.	53,44	19,60	0,24	7,25	0,08	0,15	4,06	0,53	15,00	100,30
IV.	17.	51,67	18,33	0,19	5,37	0,39	0,50	4,63	0,95	18,21	100,24
	18.	51,69	18,00	0,30	5,36	0,39	0,10	4,71	0,98	18,21	99,69
	19.	51,68	18,17	0,24	5,37	0,39	0,30	4,67	0,94	18,21	99,97
	20.	53,93	19,14	0,20	5,61	0,41	0,52	4,84	0,99	14,62	100,26
	21.	53,96	18,80	0,31	5,59	0,41	0,11	4,92	0,97	14,62	99,69
	22.	53,94	18,97	0,26	5,60	0,41	0,31	4,88	0,98	14,62	99,97
V.	23.	47,42	15,80	0,09	Spur	18,98	0,13	0,48	1,71	15,14	99,75
	24.	48,46	16,14	0,09	Spur	19,39	0,14	0,50	1,75	13,29	99,76.

Spec. Gew.: I. = 2,140 bei 19°; II. = 2,160 bei 20°; III. = 2,152 bei 21°; IV. = 2,150 bei 21°; V. = 2,402 bei 21°.

F. J. Wiik (1) fand an finnischen *Feldspathen* das von vom Rath (2) aufgestellte Gesetz über den Zusammenhang der chemischen Zusammensetzung und der Neigung der Zwillingskante zur Kante MP bestätigt. Der Ort der untersuchten Feldspathe in der Mischungsreihe wurde durch das spec. Gew. bestimmt. Im Folgenden sind stärkere Neigungen der Zwillingskante (Convergenz nach hinten) mit +, schwächere Neigung derselben gegen die genannte Kante (Convergenz nach vorn) mit — bezeichnet.

	Spec. Gew.	Winkel
Albit von Somero	2,622	— 20°
Oligoklas (grün) von Sillböle	2,643	— 9° bis 7°
Oligoklas (weifs) von Kimito	2,664	— 5° bis 4°
Andesin (roth) von Stansvik	2,670	0°
Labrador (grün) von Lojo	2,699	+ 1° bis 2°
Anorthit (*Lepolith*) von Lojo	2,7 bis 2,8	+ 14° bis 15°.

Ueber Analogieen zwischen *Feldspathen*, *Chabasit* und *Phillipsit* siehe unter Zeolithe (3).

F. Fouqué und M. Lévy (4) stellen kleine Krystalle von *Oligoklas*, *Labrador* und *Albit* dar, indem Sie natürliche Feldspathe oder Gemenge von Kieselerde, Thonerde, kohlens. Kalium, Natrium oder Calcium in einem Platintiegel 48 Stunden lang schmelzend erhalten und dann abkühlen lassen. Die scheinbar homogene und amorphe Masse zeigt unter dem Mikroskope je nach der angewandten Mengung die die betreffenden Feldspathe charakterisirenden Formen, meist mehrfache Zwillinge. Bei Gelegenheit dieser Versuche wird die Schmelzbarkeitsscala der Feldspathe, von dem am leichtesten schmelzenden beginnend, wie folgt festgestellt : Oligoklas, Labrador, Albit, Orthoklas, Mikroklin, Anorthit. Spätere Versuche lieferten Ihnen deutlich krystallisirte *Anorthite*, aber niemals deutlich entwickelten *Orthoklas*. Endlich erhielten Sie durch Schmelzung einer Masse von

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 497. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 1236. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1257. — (4) Compt. rend. 87, 700 u. 779; vgl. JB. f. 1877, 1336; im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 408; Zeitschr. Kryst. 3, 441.

75 Proc. Labrador und 25 Proc. Augit, nachdem dieselbe 72 Stunden hindurch auf einer dem Schmelzpunkt nahen Temperatur erhalten worden war, ein Gemenge von krystallisirtem Augit, Labrador, Magneteisen und Glassubstanz, gewissen Aetnalaven selbst unter dem Mikroskope täuschend ähnlich. St. Meunier (1) glaubt aus diesen Experimenten Bestätigungen für Seine (2), ehemals von Lévy (3) angegriffenen Ansichten über die Entglasung entnehmen zu können, worauf F. Fouqué und M. Lévy (4) Ihm erwidern. Weitere (5), den früheren vollkommen analog angeordnete Experimente ergaben künstlichen *Nephelin* und *Leucit*. Beim Zusammenschmelzen von 10 Proc. Pyroxen und 90 Proc. Nephelin erhielt man ein Gemenge von Nephelin, Spinell, Melanit und farblosen Mikrolithen.

F. Heddle (6) lieferte eine grofse Anzahl von Analysen schottischer Feldspathe. Er ist kein Anhänger der Tschermak'schen Theorie, sondern erblickt in dem Umstande, dafs die einzelnen Feldspathe an bestimmte Gesteine geknüpft sind, einen Beweis für die specifische Selbstständigkeit derselben, einschliefslich des Andesins. Das spec. Gew. charakterisirt die einzelnen Species nur theilweise, indem zwar zwischen Orthoklas (2,503 bis 2,580) und Albit (2,607 bis 2,647) ein Sprung ist, die übrigen aber mehrfach in einander übergreifen, während allerdings im Mittel das spec. Gew. vom Albit an (2,618) durch Oligoklas u. s. w. hindurch bis zum Anorthit (2,870) steigt. Bei der chemischen Analyse wurde der Bestimmung der in Natriumsesquicarbonat unlöslichen Kieselsäure besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

I. *Orthoklas* : 1. Lavendelblau, aus einem in Hornblendegneifs aufsetzenden Granitgang; Ben Capval, Harris. — 2. Blätterig, grau, aus dem Rock of Stromay, Südharris, einem Granitgang. — 3. Fleischroth, Granitgang in Glimmerschiefer; Glen Fernate, Perthshire. — 4. Fleischroth, Granitgang in Talk-

(1) Compt. rend. 87, 787; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 442; vgl. hierzu Seine Bemerkung in Compt. rend. 87, 864. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 1292. — (3) A. a. O. — (4) Compt. rend. 87, 830; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 443. — (5) Compt. rend. 87, 961; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 444. — (6) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 644.

schiefer; Vorgebirge Cowhythe Head bei Portsoy, Banffshire. — 5. Blafsfleischroth, feldspathreicher Gang, nahe dem vorigen. — 6. Hellbraune Krystalle aus einem Porphyrgange am Don, Aberdeenshire. — 7. Fleischroth, aus einem an Mineralien reichen Gange im Granit bei Aberdeen. — 8. Blafsröthlich, an Mineralien reicher Gang im Hornblendegranit; Lairg, Sutherland. — 9. Amazonenstein aus einem an Mineralien reichen Gange im Hornblendegranit; Ben Laoghal, nördliches Sutherland; Prüfungen auf Cu, Cr, Ni und FeO blieben resultatlos. — 10. Milchweifs, Gemengtheile eines Syenits; Froster Hill bei Old Meldrum. — 11. Milchweifs, aus einem granitischen Lager im Gneifs; Banchory. — 12. Lose weifse Krystalle, ebendaher. — 13. Blafsroth, grobkörnig; 14. lavendelblau, beide aus granitischen Lagen im Gneifs; Scatty Bridge Inn, Rofsshire. — 15. Blau, perlmutterglänzend (Neokronit); Contact zwischen körnigem Kalk und augitischem Gestein; Balvraid, Glen Bey, Glenelg. — 16. Glasige Krystalle aus Pechsteinporphyr; Corriegillsküste, Arran. — 17. Ziegelrothe Krystalle aus Thonstein (zersetztem Porphyr); Canisp, Sutherland. — 18. Gelbbraune glasige Zwillingskrystalle aus Tuff; Kinkell bei St. Andrews. — Bei den meisten der vorgenannten Feldspathe bringen eingelagerte Lamellen, die Heddle für Oligoklas hält, eine elfenbeinartige Structur hervor.

II. *Albit* : 19. Graulichweifs, mit dem Orthoklas Nr. 2 vergesellschaftet. — 20. Garbenförmig angeordnete warzige Platten; mit dem Amazonenstein Nr. 9 vorkommend. — 21. Weifs, mit Augit Lagen in krystallinischem Schiefer bildend; Colafirth Voe, Schottland. — 22. Derb, mit Quarz Schriftgranit bildend; ebendaher. — 23. Rothe Krystalle, mit weifsem Albit und Hornblende gemengt; Hillswickness, Schottland.

III. *Oligoklas* : 24. Weifs, mit Haughtonit und Magneteisen in Schriftgranit, einem Gange in Hornblendegneifs; Rispond, Sutherland. — 25. Weifs und trübe, Gänge im Hornblendeschiefer bildend; Coyle, Aberdeenshire. — 26. Milchweifs, mit Quarz und Muscovit gangförmig zwischen Gneifs und Serpentin; Barra Hill bei Old Meldrum, Aberdeenshire. — 27. Weifs und trübe, mit Muscovit und Quarz gangförmig in Granit; westlich von Dyce, Aberdeenshire. — 28. Weifs, mit Orthoklas und Haughtonit Gänge bildend; Buxburn, Aberdeenshire. — 29. Milchweifse Krystalle aus dem unter Nr. 7 erwähnten Mineralgemenge. — 30. Nr. 28 ähnlich; Craigie Buckler bei Aberdeen. — 31. und 32. Aus dem unter Nr. 7 beschriebenen Gang; 31. gelblichweifse, trübe Krystalle mit farblosem, durchsichtigem Kern (Nr. 32). — 33. Mit dem Orthoklas Nr. 17 vorkommend und denselben oft als Hülle umschliefsend.

IV. *Andesin* : 34. Blafsblau, als einziger Krystall in einem Gemenge von Kalkspath, Tremolit und einem neuen Minerale, eingelagert in körnigem Kalk; nördlich von Milltown. — 35. und 36. Aus einer Contactzone zwischen Gneifs und Kalk; 35. bläulichweifs und glänzend; 36. trübe und milchweifs, Umwandelungsstadium zu Prehnit; Delnabo, Glen Gairn, Aberdeenshire. — 37 bis 39. Mit Wollastonit und Kokkolith im Kalk von Crathie; 37 und 38. Analysen; 39. Mittel. — 40. Feinkörniges, schmutzigweifses Aggregat mit Titanit gangförmig in Diabas; Portsoy, Banffshire.

V. *Labrador* : 41. Derbe Massen, mit Talk, Titanit und Eisenkies gemengt ein Lager in Gneifs bildend; nahe dem unter Nr. 40 erwähnten Diabas. — 42 bis 44. Kleinkörnig aus Diabas; Cuchullin Range, Sky; 42. und 43. Analysen; 44. Mittel. — 45. Bläulichgrau mit Diallag und Magneteisen; Loch Scavaig. — 46. Schneeweifse, krystallinisch-körnige Gangmasse, in welche Hornblende, Ilmenit, Biotit, Apatit, Titanit, Chlorit und rosenrother Feldspath eingebettet sind; Glen Bucket. — 47. Kryptokrystallinisch, innen blafsblau, äufserlich weifs, mit Hornblende; Südseite der Shetlandsinsel Balta. — 48. Weifs mit Augit von demselben Fundorte. — 49. Grau, in Augit eingebettet; Portsoy. — 50. Milchweifs im Gemenge mit Andalusit, Fibrolith, Glimmer und Margarodit vermuthlich aus Gneifs stammend; Kirchspiel Kildrummy, Aberdeenshire. — 51. Durchsichtige, farblose oder bräunlichgraue Zwillingskrystalle aus Porphyritmandelstein; zwischen Bervie und Catterline, Kincardineshire. — 52 und 53. Theils körnig (Nr. 52), theils parallelfaserig (Nr. 53), mit dem Orthoklas Nr. 15, sowie mit einem neuen Minerale *(Balvraidit)*, etwas Biotit und Kalkspath vergesellschaftet; den Wassergehalt hält Heddle wegen des frischen Aussehens des Materials nicht für ein Zeichen der Zersetzung.

VI. *Anorthit* : 54. Weifs, kryptokrystallinisch, mit Hornblende Diorit bildend; Bay von Trista in Fetlar, Shetland. — 55. Graulichweifs aus einem Diallaggestein, Lendalfoot, Ayrshire. — 56. Blafsgrüne körnige Substanz, mit Latrobit und Kokkolith eine Contactzone zwischen Kalk und Gneifs bildend; Glengairn. —

VII. *Latrobit*, von Heddle als selbstständige Mineralspecies betrachtet : 57 und 58 von demselben Fundorte, wie Nr. 56; 58 vielleicht etwas kokkolithhaltig.

		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
I.	1.	64,86	18,47	0,67	—	0,71	—	12,98	1,89	0,50	100,08
	2.	65,35	17,68	0,92	—	0,25	0,68	13,13	2,50	0,18	100,69
	3.	63,99	17,06	2,48	—	0,07	0,52	14,85	0,53	0,65	100,15
	4.	64,74	18,30	1,99	—	0,04	0,98	9,87	3,34	0,17	99,43
	5.	66,00	18,30	2,03	—	—	1,00	10,02	3,19	0,17	100,71
	6.	64,03	19,17	0,30	0,22	0,94	1,88	11,84	1,37	0,57	99,82
	7.	64,54	18,36	0,32	—	0,09	0,36	13,05	2,58	0,09	99,39
	8.	62,62	19,63	0,06	—	0,64	0,60	13,72	2,92	0,13	100,32
	9.	64,20	18,40	0,45	0,15	0,08	0,78	12,75	2,95	0,51	100,22
	10.	63,31	18,17	0,84	—	—	1,05	13,27	2,06	0,81	99,51
	11.	63,59	19,58	1,09	—	0,08	0,66	12,58	2,76	0,42	100,78
	12.	63,11	18,98	0,98	—	0,57	0,88	13,06	2,34	0,34	100,26
	13.	65,00	17,08	1,43	0,69	—	0,78	13,82	1,00	0,50	100,22
	14.	64,19	17,39	1,20	0,46	—	0,69	13,31	1,96	0,56	99,76
	15.	63,04	19,31	—	—	0,21	0,97	14,63	1,02	0,56	99,74
	16.	66,85	17,24	0,42	—	0,06	1,22	9,20	4,32	0,86	100,17

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
17.	63,54	17,36	1,87	0,38	—	1,34	12,93	1,70	1,12	100,24
18.	63,07	18,69	2,47	0,06[1])	—	2,20	6,62	5,50	1,39	100
II. 19.	66,97	19,46	0,60[2])	—	0,21	2,04	1,23	9,55	0,31	100,37
20.	67,79	18,76	1,43	0,08	—	0,52	0,76	10,49	0,16	99,99
21.	66,80	17,83	1,13[2])	—	0,14	1,50	0,92	11,52	0,48	100,32
22.	66,84	16,73	2,42[2])	—	1,27[3])	0,04	0,73	10,76	0,89	99,68
23.	66,71	19,81	0,90[2])	—	0,09	1,38	1,26	9,23	0,54	99,92
III. 24.	61,85	21,70	3,37	0,20[1])	0,09	4,13	1,63	6,95	0,37	100,29
25.	63,54	21,45	1,86	—	0,28	3,83	1,07	7,64	0,44	100,11
26.	64,67	22,18	1,44	—	0,02	1,89	1,54	7,64	0,15	99,53
27.	64,85	23,20	—	—	0,20	0,96	3,77	8,13	0,01	101,12
28.	59,63	21,05	1,81	—	0,88	3,68	4,73	7,23	1,88	100,74
29.	62,58	23,52	1,28	—	0,37	4,97	1,32	6,19	0,60	100,78
30.	61,58	22,00	1,24	—	0,32	4,19	1,52	8,27	0,54	99,66
31.	62,05	22,44	0,35	—	0,14	4,20	nicht bestimmt		0,36	—
32.	62,81	22,92	0,16	—	0,08	4,25	0,84	8,53	0,29	99,88
33.	64,44	20,44	0,88	0,38	—	1,33	1,14	9,96	1,46	100,03
IV. 34.	58,38	22,50	2,12	0,15	Spur	5,34	3,20	5,21	3,41	100,31
35.	57,18	24,04	1,12	—	0,12	6,11	2,83	7,13	1,60	100,13
36.	56,96	23,81	0,94	—	0,09	7,98	2,56	6,85	1,62	100,81
37.	56,64	n i c h t	b e s t i	m m t			1,46	4,89	1,61	—
38.	55,97	25,71	0,97	Spur	—	9,35	1,51	4,56	2,02	100,09
39.	56,30	25,71	0,97	Spur	—	9,35	1,49	4,72	1,82	100,36
40.	58,36	23,84	0,24	—	0,50	8,24	1,15	7,84	0,53	100,70
V. 41.	53,08	29,85	0,18	—	0,61	11,44	0,64	4,21	0,42	100,53
42.	49,39	29,62	1,15	—	0,89	n i c h t	b e s t i m m t		0,72	—
43.	48,92	29,62	1,15	—	0,93	15,31	0,70	2,91	0,74	100,28
44.	49,16	29,62	1,15	—	0,91	15,31	0,70	2,91	0,73	100,49
45.	50,81	29,48	0,25	—	0,12	12,69	0,55	3,92	2,48	100,30
46.	50,59	28,33	3,05	—	0,59	11,17	2,18	2,56	1,42	99,89
47.	52,21	29,64	0,48	—	0,26	12,43	0,44	4,00	0,11	99,57
48.	53,14	29,99	0,25	—	0,21	12,30	0,47	3,86	0,21	100,43
49.	52,41	28,96	0,15	0,91	0,54	10,85	1,61	3,48	0,93	99,84
50.	51,31	26,76	1,82	0,76	0,41	10,14	2,11	6,43	0,68	100,42
51.	53,19	26,48	2,85	Spur	0,92	9,68	1,51	4,59	0,73	99,96
52.	47,44	28,02	0,84	—	0,41	11,03	3,52	4,61	5,20	100,57
53.	49,83	26,70	0,25	—	0,07	11,02	2,59	5,25	4,85	100,56

1) Mn_2O_3. — 2) FeO. — 3) Wurde aus der Summe hergestellt, da in dem uns allein zugänglichen Excerpt ein offenbarer Druckfehler vorliegt. F. N.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
VI. 54.	46,92	30,78	—	Spur	0,09	16,84	1,50	3,07	1,54	100,24
55.	44,22	31,44	1,95	—	1,00	14,18	1,48	1,63	3,69	99,59
56.	46,42	21,86	5,92[1])	0,69	2,92	18,38	1,26	1,70	1,08	100,23
VII. 57.	45,20	31,04	3,48[2])	0,68	1,20	5,21	7,12	0,49	5,70	100,07
58.	46,85	29,31	2,31	1,15	1,38	6,46	7,31	0,83	4,49	100,20[3])

[1]) FeO. — [2]) Mit Spur von FeO. — [3]) Einschliefslich 0,11 Proc. FeO.

In Nr. 13. und 14. Spur von Li_2O.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Unlösl. SiO_2	11,52	—	0,65	1,84	13,62	—	1,38
Spec. Gew.	2,565	2,574	2,525	2,561	2,559	—	2,554
Spaltungsw.	89°50′	89°55′	90°	—	89°40′	—	89°58′

	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
Unlösl. SiO_2	1,30	1,66	0,027	—	1,82	1,66	1,55
Spec. Gew.	2,555	2,569	2,548	2,551	2,542	—	—
Spaltungsw.	89°59′	89°48′	89°58′	89°41′	—	—	—

	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.
Unlösl. SiO_2	0,42	3,90	1,57	14,56	4,58	1,86	1,59
Spec. Gew.	2,558	—	2,245	2,609	2,627	2,622	2,622
Spaltungsw.	—	—	—	89°50′	86°21′	—	—

	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.
Unlösl. SiO_2	5,03	0,7	1,11	3,65	5,76	13,23	4,12
Spec. Gew.	2,61	2,615	2,686	2,627	2,834	—	—
Spaltungsw.	86°45′	—	86°14′	86°32′	86°8′ bis 86°18′	86°15′	—

	29.	30.	31.	32.	33.	34.	35.	36.
Unlösl. SiO_2	2,84	0,92	—	—	1,67	0,53	—	—
Spec. Gew.	2,637	2,622	2,618		—	2,672	2,705	2,689
Spaltungsw.	86°14′	86°14′	86°10′ bis 86°15′		nicht meſsbar	86°28′ bis 86°30′	86°21′	—

	37.	38.	39.	40.	41.	42.	43.	44.
Unlösl. SiO_2	—	2,06	2,06	—	2,88	—	2,11	2,11
Spec. Gew.	2,677			2,692	2,672	—		
Spaltungsw.	86°24′			—	—	—		

	45.	46.	47.	48.	49.	50.	51.	52.
Unlösl. SiO_2	12,58	10,25	3,86	1,64	7,73	—	2,17	11,88
Spec. Gew.	2,715	2,674	2,95	2,954	2,881	2,674	—	2,705
Spaltungsw.	86°42′	—	—	—	—	—	—	—

	53.	54.	55.	56.	57.	58.
Unlösl. SiO_2	4,85	10,24	4,02	2,81	2,80	3,12
Spec. Gew.	2,708	3,099	2,761	2,958	2,749	
Spaltungsw.	—	—	—	—	—	

Eine *Sanidin*analyse siehe unter „Geologie (Quarztrachyt)." — F. Scharff (1) beschreibt *Albite* vom Rossert im Taunus, deren Fläche ∞P̆∞ mit spitzen Adularen dicht gedrängt besetzt ist. An demselben Fundorte fand sich auch Flufsspath in violetten Oktaëdern krystallisirt. — F. Pisani (2) analysirte *Labrador*, der mit Hypersthen (3) einen Hypersthenit, vermuthlich von Arvieu, Departement Aveyron, bildet:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	MgO	X[1]
52,90	29,40	1,30	11,30	4,28	0,30	1,20	0,43

[1]) Glühverlust.

Summe = 101,11; spec. Gew. = 2,72.

E. Ludwig (4) publicirt zwei in Seinem Laboratorium ausgeführte Labradoranalysen.

1. Labradorküste: a. Analyse von C. Klement; b. Berechnung für 50 Proc. Albit und 50 Proc. Anorthit. — 2. Kamenoi Brod, Podolien; a. Analyse von M. Schuster; b. Berechnung für 55 Proc. Albit und 45 Proc. Anorthit.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	Summe	Spec. Gew.
1 a.	56,18	27,88	1,38	10,33	5,17	0,86	100,17	2,698
b.	55,79	28,27	—	10,04	5,90	—	100	—
2 a.	54,55	28,68	1,03	11,23	4,62	0,42	100,53	2,700
b.	54,51	29,18	—	11,04	5,89	—	100	—

Th. Hjortdahl (5) fand den *Anorthit* aus dem Anorthitolivinfels (6) von Skurruvuselv, Grong, zusammengesetzt aus:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Summe
45,74	33,99	0,47	18,11	0,08	1,98	0,66	100,[illegible]

Spec. Gew. = 2,74.

(1) Jahrb. Min. 1878, 55. — (2) Compt. rend. [illegible], 1419; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 484. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1249. — (4) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 366. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 305. — (6) Vgl. diesen JB. S. 1289 unter „Olivin".

Nach G. vom Rath (1) haben sich am Monzoni rosenrothe Anorthite (2) vorgefunden, die aber trotz ihrem frischen Aussehen 2,73 Proc. Wasser enthielten. — J. Gamper (3) liefert vollständige Analysen, und zwar sowohl der rothen (Nr. 1), als auch einer weifsen Varietät (Nr. 2) dieses Vorkommens.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	41,08	36,04	17,91	1,05	1,03	4,79	101,90
2.	42,79	34,78	15,98	0,62	1,36	4,13	99,66.

A. v. Lasaulx (4) zieht aus Seinen mikroskopischen Untersuchungen den Schlufs, dafs der *Saccharit* kein einfaches Mineral, sondern ein Aggregat ist, in welchem der Plagioklas (Oligoklas oder Andesin) oft, aber nicht immer, vorherrscht und daneben Orthoklas, Quarz, Granat, Diopsid, Talk u. a. Mineralien vorkommen. Die Art der Verknüpfung dieser Gemenge mit dem Serpentin des Gumberges bei Frankenstein, Schlesien, läfst Ihm wenigstens für diesen Saccharit eine spätere Bildung, gleichzeitig mit der Serpentinisirung von Hornblende führenden Gesteinen annehmen. — E. Schuhmacher (5) analysirte einen Plagioklas, der äufserlich ebenfalls sehr an Saccharit erinnert. Derselbe findet sich in Platten, die sich rasch auskeilen, in den oberen Lagen eines von Granit, Glimmerschiefer und Quarzit überlagerten Kalksteines bei Geppersdorf unweit Strehlen, Schlesien. Die Analyse weist auf eine Mischung von 2 Mol. Anorthit und 1 Mol. Albit, wobei der etwas zu hohe Siliciumgehalt vermuthlich auf beigemengten Orthoklas zurückzuführen ist.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O [1]	H_2O	Summe
57,87	26,32	Spur	9,22	0,92	5,39	0,28	100.

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

Nach Th. Hjortdahl (6) enthält der *Saussurit* aus dem Saussuritgabbro von Midtsäterfjeld auf der Halbinsel Bergens:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe
42,91	31,96	0,19	20,94	0,81	0,18	2,32	99,33.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 78; Zeitschr. Kryst. 2, 98. — (2) Vgl. JB. f. 1874, 1255. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1877, 134; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 322. — (4) Jahrb. Min. 1878, 623. — (5) Jahrb. Min. 1878, 814. — (6) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 305.

L. L. de Koninck (1) wiederholt den früher schon von Johnson und Blake (2) gemachten Vorschlag, die Mineralspecies *Pholerit*, *Nakrit*, *Steinmark* und *Kaolin* unter dem gemeinschaftlichen Namen *Kaolinit* zu vereinigen, und die Bezeichnung Kaolin für die technisch verwendeten Substanzen zu reserviren. Die Zugehörigkeit des Pholerits zum Kaolinit wird durch die folgenden Analysen bewiesen, welche sich sämmtlich auf die Formel $Al_2Si_2O_7$, $2 H_2O$ beziehen lassen. — Unter dem Mikroskope zeigen die Substanzen übereinstimmend und nur im Grade der Deutlichkeit verschieden, rhombische Tafeln von hexagonalem Typus.

1. *Pholerit* von Neppe bei Quenast; mit Eisenkies gemengt in quarzhaltigem Diorit. — 2. u. 3. *Pholerit* von Saint-Gilles bei Lüttich, von Spalten eines Schiefers. — 4. *Pholerit* von Bagatelle bei Visé und la Chartreuse bei Lüttich, durch Brauneisen etwas gelb gefärbt und mit einer geringen Menge Quarz gemengt, auf welche der kleine Ueberschufs von SiO_2 zurückzuführen ist; aus Hohlräumen des Kohlensandsteins. — 5. Werthe der Formel.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	H_2O	Summe
1.	45,58	36,80	3,68	Spur	14,49	100,55
2.	45,95	40,27	Spur	„	13,88	100,10
3.	45,97	40,12	„	„	13,91	100
4.	46,72	38,32	0,77	0,60	13,85	100,26
5.	46,33	39,77	—	—	13,90	100.

Aufserdem Spuren von MgO, in 1. bis 3. von Alkalien.

C. W. Gümbel (3) publicirt von A. Schwager ausgeführte Analysen mehrerer dem *Hygrophilit* (4), *Nakrit* und *Kaolin* verwandten Substanzen.

1. *Hygrophilit*ähnliches Mineral, haselnufsgrofse weifse Ausscheidungen im Röthelschiefer des Rothliegenden bildend, Reuschbach, östlich vom Petersberg, Rheinpfalz; spec. Gew. = 2,415.

2. *Nakrit*ähnliches Mineral, Rutschflächen des Kohlenschiefers der St. Ingberter Grube überziehend.

3. *Nakrit*ähnliches Mineral aus Klüften des Thoneisensteins der Lebacher Schichten.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 661. — (2) Vgl. JB. f. 1867, 991. — (3) Jahrb. Min. 1878, 385. — (4) Vgl. JB. f. 1873, 1177.

4. u. 5. *Thonstein* aus dem Rothliegenden der Rheinpfalz. Gümbel macht darauf aufmerksam, daſs sich aus diesem massenhaft vorkommenden Material eine plastische, sich blendend weiſs brennende Masse abschlämmen läſst, zur Porcellanfabrikation vortrefflich geeignet.

6. Der eigenthümliche, mit den Quecksilbervorkommnissen eng verknüpfte Thonstein von Moschellandsberg, den die Bergleute als „Horn" oder „Hornfels" bezeichneten und für den deshalb Gümbel den Namen *Hornthonstein* anwendet.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	56,64	26,68	1,68 [1])	0,22	0,29	5,33	0,64	9,18	100,78 [2])
2.	50,00	40,00	0,80	0,35	0,15	0,40	0,20	7,90	99,80
3.	46,92	37,50	2,52	0,09	0,12	0,27	0,14	13,16	100,72
4.	46,87	38,82	2,79	0,61	0,46	0,91	0,18	9,26	99,90
5.	64,08	25,62	0,52	0,06	0,08	0,14	0,02	9,52	99,99
6.	48,04	37,18	1,12	0,17	0,11	0,43	0,12	13,07	100,24.

1) FeO. — 2) Einschlieſslich 0,12 Proc. MnO.

C. John (1) analysirte *Halloysit*, der gangförmige Einlagerungen in Stur's Hornfelstrachyt des Tüfferer Zuges, Steiermark, bildet. Die unregelmäſsigen Knollen enthalten einen halbdurchsichtigen Kern (Nr. 1), eine mittlere weiſse Zone (Nr. 2) und eine äuſsere erdige Rinde (Nr. 3). Obgleich die chemische Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Materials (Nr. 4) genau der des Kaolins entspricht, so ist es doch seiner physikalischen Eigenschaften wegen nicht dieser Species, sondern dem Halloysit zuzuzählen, dessen sonstige Analysen auch auf einen wechselnden Wassergehalt hinweisen.

	SiO_2	Al_2O_3	H_2O [1])	H_2O [2])	Summe	Spec. Gew.
1.	38,37	33,31	15,75	13,05	100,48	2,071
2.	38,68	33,02	14,97	13,23	99,90	—
3.	40,07	34,58	12,30	13,50	100,40	—
4.	46,43	39,72	—	13,85	100	—

1) Bis 100°. — 2) Ueber 100°.

A. Julien (2) nennt ein neues Mineral *Aglait*. Das uns allein zugängliche Excerpt der Arbeit giebt nur die Analyse und die Formel $(H, Na, K)_{16}Al_6Si_{24}O_{65}$.

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1878, 386; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 102; Jahrb. Min. 1879, 614. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 110.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Li_2O	Na_2O	K_2O
58,11	24,38	1,66	0,18	0,75	0,48	0,09	2,57	8,26.

Aufserdem H_2O = 3,01. — Summe = 99,61.

J. Garnier (1) ist geneigt, dem *Garnierit* (2) die Formel $(Mg, Ni)SiO_3 + xH_2O$ zu geben, während Dana nach Liversidge $(Mg, Ni)_{10}Si_8O_{26} + 3H_2O$ annimmt. An Wasser fand Garnier 5 bis 11 Proc. gebundenes und 5 bis 10 Proc. hygroskopisches und publicirt als Beispiele für den variabeln Gehalt an Magnesium und Nickel die folgenden beiden Analysen :

SiO_2	NiO	FeO	Al_2O_3	CaO	MgO	H_2O
44,40	38,61	0,48	1,68	1,07	3,45	10,34
41,80	—	1,36	—	—	37,38	20,39.

Nach R. v. Wagner (3) ist der Garnierit bereits ein für die französische Nickelfabrikation äufserst wichtiges Rohmaterial, während ausgesucht schöne Stücke als *Numëit* (Numea in Neucaledonien) zu Schmucksachen verarbeitet werden.

J. B. Hannay (4) nennt *Bowlingit* ein dunkelgrünes, weiches, unter dem Mikroskop krystallinisches Mineral, das kleine Gänge im Dolerit bildet und Körner von Olivin einschliefst. Es findet sich zu Bowling bei Dumbarton (Nr. 1 und 2) und Cathkinhills bei Glasgow (Nr. 3 und 4). Hannay betrachtet das kohlens. Calcium als integrirenden Bestandtheil, 1 Mol. auf 4 Mol. eines Silicats, das nach $\overset{II}{R}_2(\overset{VI}{R}_2)Si_4O_{11} + 5H_2O$ zusammengesetzt ist.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	$CaCO_3$	H_2O	Summe
1.	34,32	18,07	3,65	6,81	9,57	5,14	22,70	100,26
2.	35,08	16,85	3,92	6,95	10,22	4,89	21,85	99,76
3.	35,66	15,09	5,22	7,02	12,41	5,02	19,89	100,31
4.	35,82	16,14	4,85	6,99	11,78	4,87	19,63	100,08.

A. E. Nordenskiöld (5) bezieht die Analyse eines Minerals, das mit Tephroït (diesem äufserlich sehr ähnlich), Jakob-

(1) Compt. rend. 86, 684; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 106. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 1243; f. 1877, 1340. — (3) Dingl. pol. J. 229, 541. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 110; Jahrb. Min. 1878, 74; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 80. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 307; Jahrb. Min. 1878, 208; vgl. Pisani's gegentheilige Ansicht in JB. f. 1877, 1308.

sit (1), Blei und Kalkspath bei Långban, Wermland, vorkommt, auf die Formel (Pb, Mn, Ca, Mg)SiO_3 und nennt es *Ganomalith*. Es bildet farblose oder weifslichgraue, fettglänzende Massen mit starker Doppelbrechung, aber ohne deutliche Spaltbarkeit. Eine vorläufige, von G. Lindström ausgeführte Analyse ergab :

SiO_2	PbO	MnO	CaO	MgO	X [1])	Spec. Gew.
34,55	34,89	20,01	4,89	3,68	1,86	4,98.

[1]) Alkalien und Glühverlust.

A. Koch (2) nennt *Szabóit* ein haarbraunes bis hyacinthrothes Mineral, das in sehr kleinen triklinen Krystallen ('‚P‚'; 2'‚P̆',∞; 0P) in Spalten und Höhlungen des Andesits (3) vom Aranyer Berge, Siebenbürgen, mit Tridymit (4) und Pseudobrookit (5) vorkommt. Die Analysen führen zur Formel :

$$Fe_{22}Ca_2Si_{13}O_{105} = 11\,Fe_2Si_1O_9 + 2\,CaSiO_3.$$

	Analyse			Formel
SiO_2	52,85	Si	24,46	24,67
Fe_2O_3 mit etwas Al_2O_3	44,70	Fe	31,30	31,02
CaO mit Spur von MgO	3,12	Ca	2,23	2,01
Glühverlust	0,40	O	42,18	42,30
Summe	100,57		100,17	100.

F. Field (6) fand ein amorphes, den Cronstedit begleitendes Mineral, das dieselbe Farbe, wie das Strichpulver des Cronstedits besitzt, zusammengesetzt aus :

SiO_2	Fe_2O_3	FeO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
31,72	18,51	39,46	11,02	100,71	3.

J. H. Collins (7) nennt *Duporthit* ein äufserlich dem Asbest ähnliches Mineral, das dünne Gänge im Serpentin von Duporth bei St. Austell, Cornwall, bildet. Die chemische Untersuchung ergab :

(1) Vgl. diesen JB. S. 1216. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 79 u. 350; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 307 (hier mit Berichtigungen des Originals); Jahrb. Min. 1878, 652. — (3) Vgl. diesen JB. unter „Geologie“. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1212. — (5) Vgl. diesen JB. S. 1214. — (6) Phil. Mag. [5] 5, 52; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 314. — (7) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 111; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 179; Jahrb. Min. 1878, 315.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	H_2O [1])	Summe	Sp. Gew.
49,21	27,26	6,20	11,14	0,39	0,49	3,90	0,68	99,27	2,78.

1) Hygroskopisch.

S. R. Paikull (1) belegt ein schwarzbraunes, fettglänzendes, vielleicht rhombisches Mineral von Barkevik, Norwegen, mit dem Namen *Eukrasit*. Die Analyse ergab:

SiO_2	TiO_2	SnO_2 [1])	ZrO_2	MnO_2	ThO_2	CeO_2	Ce_2O_3
16,20	1,27	1,15	0,60	2,34	35,96	5,48	6,12

La_2O_3 Di_2O_3	Y_2O_3	Er_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O
2,42	4,88	1,62	4,25	1,77	4,00	0,95	0,11

Na_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
2,48	9,15	100,21	4,39.

1) Fraglich.

A. E. Nordenskiöld's (2) *Hyalotekit* sind grobkrystallinische Massen mit zwei auf einander senkrechten, oder annähernd senkrechten Spaltungsrichtungen. Sie kommen als grofse Seltenheit mit Hedyphan und Schefferit bei Långban, Wermland, vor. Eine Partialanalyse ergab aufser Thonerde, Kali u. s. w.

SiO_2	PbO	BaO	CaO	X [1])	Spec. Gew.
39,62	25,30	20,66	7,00	0,82	3,81.

1) Glühverlust.

Silicate mit Titanaten und Vanadinaten.

Nach C. Hintze (3) findet sich bei Zermatt hellbräunlicher bis fleischrother *Titanit (Greenovit)* in Krystallen der Combination $P\infty . -P\infty . -2P2 . -4P4 . +{}^1/_2P2$ mit Perowskit auf Pennin. Mangan, das allgemein als färbendes Princip des Greenovits betrachtet wird, konnte in einem lebhaft gefärbten

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 308; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 81; Jahrb. Min. 1878, 209. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 307; Jahrb. Min. 1878, 208; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 556. — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 310.

Krystall nur spurenweise nachgewiesen werden, etwas mehr Eisenoxydul. Das spec. Gew. beträgt 3,547. — F. J. Wiik (1) beschreibt rhomboëderähnliche (∞P . 0P) und tafelförmige (durch Vorwalten von ∞P∞) Titanitkrystalle aus dem Kalksteine von Ersby, Pargaskirchspiel, Finnland. Während erstere dem Kalksteine direct eingewachsen sind, sind letztere von Skapolith umgeben. Als ähnliches Beispiel der Abhängigkeit der Form von der Association beschreibt Wiik *Skapolith*, an welchem ∞P∞ vorwaltet, wenn es sich um in Kalkstein eingewachsene Krystalle (Pargas), handelt, während ∞P bei den aufgewachsenen (Insel Laurinkaari) vorherrscht. Letztere schliefsen tafelförmige *Orthit*krystalle (∞P∞ . ∞P2 . P∞ . P∞ . ∞P) ein.

W. C. Brögger (2) bestimmte das Krystallsystem des *Mosandrits* als monoklin und die Elemente zu :

$$a : b : c = 1{,}0811 : 1 : 0{,}8135; \quad ac = 71^{\circ}24^{1}/_{2}'.$$

An Flächen wurden ∞P, ∞P2, ∞P∞, ∞P∞, —P, —P∞ gefunden, Spaltbarkeit nach ∞P∞, welche Fläche auch als Zwillingsebene beobachtet wurde.

F. A. Genth (3) glaubt die Abweichungen, welche Roscoe's (4) Analysen des *Roscoeliths* gegen die Seinigen (5) ergaben, auf die Verwendung unreinen Materials seitens Roscoe's zurückführen zu müssen. Nahm Er früher an, dafs das Vanadin als $V_6O_{11} = 2\,V_2O_3, V_2O_5$ vorhanden sei, so neigt Er jetzt zur Ansicht, dafs nur V_2O_3 (6) als Vertreter von Al_2O_3 in die Verbindung eingeht. Dann würde die in diesem Sinne abgeänderte Analyse (Nr. 1) der Formel $\overset{I}{R}_2\overset{II}{R}(\overset{VI}{R_2})_2Si_{12}O_{32} + 4H_2O$, worin $\overset{I}{R} = K$; $\overset{II}{R} = Mg : Fe = 2 : 1$, $(\overset{VI}{R_2}) = Al : V = 1 : 1$ ist, entsprechen (Nr. 2). Ein mit Roscoelith sehr nahe verwandtes, wenn nicht identisches Mineral färbt einen Gangquarz der Key-

(1) Zeitschr. Kryst. 8, 495. — (2) Zeitschr. Kryst. 8, 275. — (3) Separatabdruck aus Contributions from the Laboratory of Pennsylvania; Zeitschr. Kryst. 8, 8. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 1340. — (5) Vgl. JB. f. 1876, 1250. — (6) Des Vergleichs mit den früheren Jahrgängen des JB. wegen belassen wir trotzdem den Roscoelith bei den „Silicaten mit Vanadinaten". (*F. N.*)

stone- und Mountain Lion-Grube, Colorado, grün, tritt auch als dünner Ueberzug auf Calaverit auf. Der Quarz enthielt im Durchschnitt aus vier Versuchen 79,38 Proc. Quarz, 1,05 Proc. Tellur, 0,03 Proc. Gold und 19,56 Proc. des fraglichen Minerals, dessen Zusammensetzung die Analysen Nr. 3 bis Nr. 5 mit den Mittelwerthen Nr. 6 zeigen, der Formel $\overset{I}{R}_4\overset{II}{R}_3(\overset{VI}{R}_2)_3Si_{24}O_{62} + xH_2O$, worin $\overset{I}{R} = Na : K = 1 : 5$, $\overset{II}{R} = Mg : Fe = 5 : 4$ und $(\overset{VI}{R}_2) = Al : V = 4 : 1$, nahe entsprechend. Der Gehalt an Wasser ist ein sehr kleiner, denn zwei Versuche, mit dem Quarz direct angestellt, ergaben 1,24 und 0,75 Proc., beide Werthe zu hoch, weil sich gleichzeitig Tellurwasserstoff entwickelte. Die speciellen Bestimmungen der Oxydationsstufe des Vanadins lieferten als Verhältnifs zwischen dem Sauerstoffgehalt des Pentoxyds zu dem der Verbindung im Mineral einmal 5 : 3, das zweite Mal 5 : 2,88; also ist wohl auch hier in Wirklichkeit nur V_2O_3 vorhanden.

	SiO_2	Al_2O_3	V_2O_3	FeO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1 (gef.).	47,69	14,10	20,56	1,67	2,00	0,19	7,59	4,96	98,76
2 (ber.).	49,33	14,09	20,62	1,64	1,83	—	7,55	4,94	100
3 (gef.).	57,15	19,94	8,44	3,51	2,87	0,94	3,11	n. best.	100,96
4 (gef.).	55,77	19,46	7,37	4,52	2,49	n. bestimmt		„ „	—
5 (gef.).	57,31	19,46	7,79[1])	3,51	2,52	„	„	„ „	—
6 (corr.).	56,74	19,62	7,78	3,84	2,63	0,94	3,11	„ „	99,66

[1]) Eine weitere Bestimmung ergab 7,51 Proc.

In 1. Spuren von Li_2O, in 3. bis 6. von Li_2O und MnO.

Titanate, Tantalate, Antimoniate.

Nach G. vom Rath (1) ist das als Granat, in reinen Würfeln krystallisirt, beschriebene Mineral von Pfitsch kein Granat, sondern *Perowskit*.

J. L. Smith (2) analysirte *Tantalit*, der sich in Massen von Erbsengröfse bis zum Gewicht von über 0,5 kg in zer-

(1) Zeitschr. Kryst. [illegible], 174. — (2) Sill. Am. J. [8] [illegible], 203.

setztem Granit an einer Stelle der Coosa County, Alabama, vorfand. Er bezeichnet diesen Ort als ersten Fundort für Tantalit in Nordamerica, indem auch Er König's (1) Bestimmung des Minerals von Nord Carolina bezweifelt.

Ta_2O_5	WO_3	ZnO_2	MnO	FeO	CuO	Summe	Spec. Gew.
79,55	1,10	0,87	3,72	13,51	0,89	99,74	7,305 bis 7,401.

A. E. Nordenskiöld (2) nennt ein braunes, in grauweifsen Hedyphan eingewachsenes und in der Combination O . ∞O . ∞O∞ (untergeordnet auch mOm und ∞On) krystallisirendes Mineral von Långban, Wermland, *Atopit*. Die Analyse bezieht Er auf die Formel $\overset{II}{R}_2Sb_2O_7$.

1. Mit Natriumcarbonat geschmolzen. — 2. Mit Wasserstoff reducirt. — 3. Mittel. — 4. Werthe der Formel.

	Sb_2O_5	CaO	FeO	MnO	K_2O	Na_2O	Summe	Spec. Gew.
1 (gef.).	72,61	18,05	3,04	1,34	—	—	—	5,03
2 (gef.).	—	17,65	2,54	1,72	0,86	4,40	—	
3 (corr.).	72,61	17,85	2,79	1,53	0,86	4,40	100,04	—
4 (ber.).	73,12	17,51	2,71	1,50	0,84	4,32	100	—

Spur von Arsen.

Organoïde.

H. R. Göppert (3) stellt Untersuchungen über die quantitativen Verhältnisse des *Bernsteins* an, indem Er von der Leistungsfähigkeit der jetzigen Coniferen in der Harzproduction ausgeht und das einstige mit Bernsteinbäumen vermuthlich besetzte Areal damit vergleicht. Er kommt zu dem Resultate, daſs bei einem jährlichen Bedarf von 150000 kg Bernstein der Vorrath der Bernstein führenden Schichten noch über 28000 Jahre ausreichen würde. Die Frage, ob der *Copal* recent oder wenigstens zum Theil fossil, ist nach Göppert noch eine offene.

(1) Vgl. JB. f. 1876, 1257. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 305; Min. Petr. Mitth. [2] **1**, 82; Jahrb. Min. 1878, 206. — (3) Jahrb. Min. 1878, 501; leider sind die Zahlen durch Druckfehler sehr entstellt.

J. von Schröckinger (1) nennt *Posepnyt* ein von Posepny in der Great-Western-Quecksilbergrube, Lake County, Californien, gesammeltes und von G. W. Dietrich chemisch untersuchtes Harz. Es kommt in Knollen auf Klüften vor, die mit Quarz und Quecksilber ausgefüllt sind, ist meist lichtgrün, enthält aber weifse und braungelbe Theilchen eingesprengt. Die Consistenz ist sehr verschieden, bald dickflüssig, bald hart. Die Gesammtmasse ergab 0,13 Proc. Asche und 4,2 Proc. bituminöses Wasser und liefs sich durch Aether in einen löslichen (Nr. 1) und einen unlöslichen Theil (Nr. 2) spalten. Ersterer giebt die Formel $C_{22}H_{36}O_4$ (Nr. 3). Ein vor Luftzutritt besonders geschütztes Stück ergab eine ozokeritähnliche Zusammensetzung (Nr. 4), und da Paraffin über 140° erhitzt Sauerstoff aufnimmt und mit Alkohol gekocht eine braune Substanz zurückläfst, welche eine der ätherischen Lösung des Posepnyts nahe chemische Zusammensetzung (Nr. 5) besitzt, so ist Schröckinger geneigt, das californische Harz als ein Oxydationsproduct des Ozokerits zu betrachten.

	1.	2.	3.	4.	5.
Kohlenstoff	71,84	84,27	72,52	85,15	70,0
Wasserstoff	9,95	11,74	9,89	13,92	16,2
Sauerstoff	18,21	3,99	17,59	Spur	19,8
Stickstoff	0,287	—	—	—	—

J. v. Schröckinger (2) belegt ferner zwei in zwei verschiedenen Kohlenflötzen der Kreideformation von Neudorf bei Mährisch-Trübau vorkommende Harze mit neuen Namen, *Muckit* und *Neudorfit*, obgleich der Analytiker, G. W. Dietrich, sie als Gemenge bezeichnet.

1. *Muckit* aus dem unteren Flötz; a. Analyse; b. Werthe der Formel $C_{30}H_{28}O_2$; c. Analyse des ölartigen Destillats. — 2. *Neudorfit* aus dem oberen Flötz; a. Analyse; aufserdem 1,5 bis 4,8 Proc. Asche und Spur von S; b. Werthe der Formel $C_{18}H_{26}O_2$.

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1877, 128; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 320. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1878, 387.

	C	H	O	N	Spec. Gew.	Schmelzpunkt
1a.	79,22	9,57	11,21	—	1,0026	290 bis 310°
b.	80,00	9,34	10,66	—	—	—
c.	83,52	8,81	7,67	—	—	—
2a.	78,04	9,84	11,98	0,14	1,045 bis 1,060	280°
b.	78,26	10,14	11,60	—	—	—

L. Bombicci (1) beschreibt das Vorkommen des *Hatchettins* vom Monte Falo bei Savigno im Bolognesischen. Das Mineral scheidet sich bei 44° aus dem Petroleum aus und theilt nach Casali mit demselben die chemische Zusammensetzung aus 84 Proc. C und 16 Proc. H; spec. Gew. = 0,89 bei 15°. Auf Kalkspathkrystallen, die die Klüfte der eocänen Kalke überziehen, finden sich Aggregate doppeltbrechender Krystalllamellen des Hatchettins.

Mangelhaft bekannte Mineralien.

Verplanck Colvin (2) will nach einer uns allein zugänglichen kurzen Notiz ein natürlich vorkommendes „*Cyano-Nitride of Titanium*" entdeckt haben.

A. E. Nordenskiöld (3) nennt *Thaumasit* ein Mineral vom Berge Areskustan im Schweden, welches nach G. Lindström's Analyse die Zusammensetzung $CaSiO_3 + CaSO_4 + CaCO_3 + 14 H_2O$ besitzt.

Pseudomorphosen.

E. Döll (4) fand folgende Pseudomorphosen : *Speiskobalt nach Schwerspath; Dechenit nach Bleiglanz*; *Brauneisen nach*

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 506. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 99. — (3) Compt. rend. 87, 313; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 327. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1878, 57; Zeitschr. Kryst. 3, 101.

Beryll. — Eine Pseudomorphose von *Lithiophorit*, vermuthlich *nach Lievrit*, wurde bereits oben (1) erwähnt. — Nach G. Seligmann (2) sind die Formen der von Helland (3) als *Speckstein nach Augit* beschriebenen Pseudomorphose vielmehr rhombisch und zeigen die *Enstatit*flächen ∞P̄∞, ∞P̆∞, ∞P, ½P̆∞, P̆2. — Ueber eine Pseudomorphose von *Quarz nach Kalkspath* siehe unter „Kalkspath" (4).

K. Dalmer (5) untersuchte die bekannten *Feldspathpseudomorphosen* von der Wilhelmleite bei Ilmenau. Sie sind einem Quarzporphyr eingebettet, der gangförmig in Granit auftritt. Die Analysen 1 bis 3 beziehen sich auf stark zersetztes Material und zwar giebt 1 a das in Salzsäure und Natriumcarbonat Unlösliche, 1 b das Lösliche; 2 a und b sind die Resultate der Behandlung mit Schwefelsäure (a Unlösliches, b Lösliches), 3 die einer Gesammtaufschliefsung durch Schmelzen mit Natriumcarbonat. Der Gesammtgehalt stellte sich wie folgt heraus: 46 Proc. kohlens. Calcium, 13 Proc. Eisenocker, 4,5 Proc. durch Salzsäure zersetzliches, 10 Proc. durch Schwefelsäure zersetzliches Silicat, 21 Proc. freie Kieselsäure. Die nähere Natur der Silicate ist unbestimmbar: sie lassen sich ihrer Zusammensetzung nach weder auf Pinitoïd noch auf Kaolin beziehen. Die Zahlen unter 4 bis 6 (des Einzelnen mit derselben Bedeutung wie Nr. 1 bis 3) geben die Resultate der Untersuchung eines Exemplars, das nur aus Ocker zu bestehen schien, während factisch mehr Silicat vorhanden ist, als bei dem Exemplar, das zu den Analysen 1 bis 3 diente. Weitere Proben ergaben die Werthe Nr. 10 und 11. In gewisser Beziehung gegensätzlich verhalten sich Pseudomorphosen, welche einer Fundstelle entstammen, die ferner von der Granitgrenze liegt (Nr. 7 und 8): sie enthalten kein Calciumcarbonat. Es spricht diefs um so mehr für eine Zufuhr desselben aus den Plagioklasen des benachbarten Granits, als ja im Orthoklas selbst kein nennenswerther Calcium-

(1) Vgl. diesen JB. S. 1218. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 81. — (3) Vgl. JB. f. 1872, 1149. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1220. — (5) Jahrb. Min. 1878, 225.

gehalt vorliegt. Zum Vergleich wurde noch eine Pseudomorphose aus dem Fassathal (Nr. 9) analysirt, die an kalte Salzsäure 17,56 Proc. $CaCO_3$ und 6,77 Proc. $FeCO_3$ abgab; vom Rest ist a in Schwefelsäure unlöslich, b löslich. In Betreff des Umwandelungsprocesses selbst ist Dalmer geneigt, anzunehmen (und stützt seine Ansicht durch eine Reihe von Experimenten), dafs das Eisen als Dicarbonat zugeführt wurde, das Alkali der Feldspathe verdrängte und eine dem Pinitoïd ähnliche Substanz bildete. Das durch spätere Oxydation gelieferte Eisenoxyd scheint einen Verlust von Thonerde durch Bildung löslicher basischer Aluminium- oder Aluminiumeisensilicate bewirkt zu haben. Woher das Calciumcarbonat eines Theils der Pseudomorphosen vermuthlich stammt, wurde schon erwähnt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	MgO	K_2O	X[1])	Partial-Summe	Gesammt-Summe
1a.	48,64[2])	8,54	1,10	—	Spur	2,19	—	60,47	100,59[3])
b.	4,93	2,23	23,10	1,75	0,34	1,23	6,54	40,12	
2a.	39,72	0,68		—	—	0,55[2])	—	40,95	99,48[4])
b.	12,36	10,62	23,92	1,52	0,31	3,06	6,54	58,53	
3.	54,02	10,67	22,02	1,87	0,23	4,25[2])	6,54	—	100[5])
4a.	31,15	12,80	0,42	—	0,31	2,62	—	47,30	98,51
b.	4,22	2,26	32,68	2,88	0,23	1,12	7,82	51,21	
5a.	18,53	Spur	0,70	—	0,16	0,24[2])	—	19,63	98,63
b.	16,78	15,87	32,20	2,68	0,25	3,40	7,82	79,00	
6.	36,46	15,94	32,54	2,74	0,54	3,92[2])	7,82	—	100[6])
7.	63,44	20,84	2,27	—	Spur	10,55[2])	2,90	—	100
8.	80,14	8,51	4,02	3,57	—	1,40[2])	2,36	—	100
9a.	36,98	9,01	—	—	—	6,69[2])	—	52,68	—
b.	nicht best.	8,90	5,84[7])	—	0,58[8])	2,10	5,01	—	—

1 Glühverlust. — 2) Aus der Differenz bestimmt. — 3) Das Original giebt 99,59 an (F. N.). — 4) Das Original giebt 99,18 an (F. N.). — 5) In Wirklichkeit ergiebt die Summirung 99,10 (F. N.) — 6) Die Summirung ergiebt 99,96 (F. N.) — 7) Hiervon 4,99 Proc. FeO. — 8) CaO mit Spur von MgO.

	$CaCO_3$	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Mn_2O_3	K_2O[1])	X[2])	Summe
10.	11,86	2,78	55,96	11,39	0,22	5,01	2,78	100
11.	64,12	4,96	21,37	5,91	—	1,62	1,92	100.

1) Aus der Differenz. — 2) Glühverlust.



Chemische Geologie.

Allgemeines: Theorieen; Bildung der Gänge; Metamorphismus; Methoden der Gesteinsanalyse.

T. Sterry-Hunt (1) bespricht das Verhältnifs der *Atmosphäre zu den geologischen Vorgängen* auf dem festen Erdkörper. Er hält es für unmöglich, dafs die gegenwärtig in den Carbonaten gebundene und die zu der Kohlenbildung verbrauchte Kohlensäure einst vollständig in der Atmosphäre enthalten gewesen sei. Indem Er berechnet, dafs eine sich neu bildende Kalksteinschicht, in einer Mächtigkeit von 8,6 m die Erdoberfläche bedeckend, die gesammte jetzt in der Atmosphäre befindliche Kohlensäure zu ihrer Bildung absorbiren würde, und indem Er ferner annimmt, dafs mindestens die 200 fache Menge von Carbonaten im Laufe der Zeiten abgelagert worden ist, bezeichnet Er die frühere Existenz solcher Massen von Kohlensäure in der Atmosphäre für unmöglich, da sie alles organische Leben zerstört haben würden. In der von Vulcanen und Mofetten ausgehauchten Kohlensäure eine Quelle des Ersatzes zu finden, vermag Er deshalb nicht, weil Er diese als aus zer-

(1) Compt. rend. 97, 452.

setzten Carbonaten entstanden betrachtet, also nur als eine Rücklieferung früher der Atmosphäre entzogener Kohlensäure an dieselbe. So gelangt Er zur Annahme eines Ausgleichs entstehender Schwankungen in den Mengenverhältnissen der einzelnen atmosphärischen Bestandtheile durch *kosmischen* Bezug des Fehlenden, zur Annahme einer interplanetaren Atmosphäre, in der sich solche locale Veränderungen, wie die der irdischen Atmosphäre durch Entziehung der Kohlensäure, ähnlich auf das Ganze vertheilen, wie örtliche Schwankungen in der irdischen Atmosphäre selbst durch Mitleidenschaft der ganzen irdischen Atmosphäre ausgeglichen werden.

Von V. H. Hermite (1) liegt eine Fortsetzung (2) Seiner Studien über die Einheit der die geologischen Erscheinungen herbeiführenden Kräfte vor.

A. Daubrée (3) publicirt eine Reihe von Experimenten zur Erklärung der Entstehung der *Spalten* und *Verwerfungen*. Weitere Versuche (4) beziehen sich auf die *Wärmeentwickelung* im Innern der Gesteine durch mechanische Einwirkungen.

F. Sandberger (5) wies (im weiteren Verfolg (6) Seiner Studien über das Vorkommen der die *Gangmineralien* zusammensetzenden Elemente in den Mineralien der Silicatgesteine) Cu im Glimmer des Basalts von Laach, Cu, Pb, Co und Sb in Rubellan von Schima, Cu und Co in Hornblende aus Tuff von Engen, Cu und Co im Pargasit, Co im vesuvischen Eisenglanze nach. Ferner fand Derselbe (7) Zinn in mehreren Lithiumglimmern (8).

J. Lemberg (9) liefert eine umfassende Arbeit über die *Gesteinsumbildungen* bei Predazzo und am Monzoni. Die grofse

(1) Compt. rend. **86**, 391, 1207 u. 1281. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 1355. — (3) Compt. rend. **86**, 77, 283, 428, 733, 864 u. 928. — (4) Compt. rend. **86**, 1047 u. 1104. — (5) Jahrb. Min. 1878, 291. — (6) Vgl. JB. f. 1877, 1355. — (7) Berg- u. hüttenm. Zeit. **37**, 202. — (8) Vgl. auch die von Sandberger veranlafste Arbeit Killing's, diesen JB. unter Gneifs, sowie Cossa's Aufsatz über die Alaune, diesen JB. S. 1225. — (9) Zeitschr. geol. Ges. **29**, 457.

Anzahl der beigegebenen Analysen (gegen 100) zwingt uns wegen Raummangels auf das Original zu verweisen.

Thoulet (1) schlägt eine Methode der *mechanischen Analyse* der Gesteine vor, die auf die Differenzen im spec. Gew. der gesteinsbildenden Mineralien gegründet ist. Zu dem Zwecke bringt Er unter Anwendung einer Reihe von Vorsichtsmafsregeln (Entfernung der anhängenden Luftbläschen u. s. w.) das gewogene Gesteinspulver in eine Lösung von Jodquecksilber in Jodkalium. Diese Lösung, welche in concentrirtem Zustande bei 11° ein spec. Gew. = 2,77 besitzt, wird zunächst nur diejenigen Mineralspecies untersinken lassen, welche ein höheres spec. Gew. besitzen, während die übrigen sich erst senken, wenn die Lösung (wiederum unter Anwendung von Vorsichtsmafsregeln, hinsichtlich deren wir auf das Original verweisen müssen) durch Zusatz von Wasser verdünnt wird. Als Probe der Zuverlässigkeit Seiner Methode giebt Thoulet die Analyse eines Granits, welche 3,9 bis 4,1 Proc. Glimmer, 40 bis 42 Proc. Quarz und 56 bis 54 Proc. Feldspath (Summe 99,9 bis 100,1) ergab.

Untersuchungen einzelner Gesteine.

K. Killing (2) setzt Hebenstreit's (3) Arbeit über Schwarzwälder Urgesteine fort, indem Er Bauschanalysen des körnigstreifigen *Gneifses* lieferte, dessen Mineralbestandtheile schon Hebenstreit untersuchte, sowie auch die übrigen local eng mit dieser Varietät verknüpften Gneifsabarten analysirte.

1. Körnigstreifiger Gneifs, frisch. — 2. Derselbe, zersetzt. — 3. Mineral, den Schwerspath der durchsetzenden Gänge bedeckend und vermuthlich aus dem Nebengesteine herrührend. — 4. Schieferiger Gneifs, frisch. — 5. Derselbe, halb zersetzt. — 6. Dem Hygrophilit verwandtes Mineral aus einem

(1) Compt. rend. 86, 454. — (2) Inauguraldissertation, Würzburg 1878. — (3) Vgl. JB. f. 1877, 1357.

dem Gneifse Nr. 4. und 5. vollkommen ähnlichen aus dem Freiersbachthal bei Petersthal. — 7. Gneifs Nr. 4, vollkommen verwittert.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	BaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	73,29	13,88	0,75	1,71	2,85	0,26	0,84	1,95	3,98	0,77
2.	70,52	16,17	Spur	2,71	0,84	0,28	0,39	4,74	1,78	3,29
3.	47,73	38,09	—	—	1,85	—	0,98	—	—	12,38
4.	70,81	14,99	1,98	3,22	1,92	0,28	1,15	1,08	5,16	0,94
5.	61,73	16,93	0,81	5,82	1,19	0,18	0,74	6,77	3,88	2,11
6.	48,60	32,82	—	2,76	0,84	—	2,37	4,08	1,32	8,83
7.	58,44	21,71	4,81	3,54	0,13	0,20	0,86	2,93	0,86	7,92.

Aufserdem in Nr. 1 : 0,37 Proc. P_2O_5; 0,0056 Proc. H_2SO_4; Spuren von Cl, Fl, Cu, Co, Pb, Bi. — In Nr. 2 : 0,36 Proc. P_2O_5; Spuren von H_2SO_4, Cl, Fl, Cu, Co und organischer Substanz. — In Nr. 3 : Spur von organischer Substanz. — In Nr. 4 : 0,006 Proc. H_2SO_4; Spuren von P_2O_5, Cl, Fl, Cu, Pb, Bi, Co. — In Nr. 5 : 0,36 Proc. P_2O_5; Spuren von H_2SO_4, Cl, Fl, Cu, Co. — In Nr. 7 : Spuren von P_2O_5, H_2SO_4, Cl, Cu, Co, Li.

Summen : 1. = 100,60; 2. = 101,08; 3. = 101,03; 4. = 101,436; 5. = 100,47; 6. = 101,62; 7. = 100,90.

Spec. Gew. : 1. = 2,72; 4. = 2,76; 5. = 2,79.

Aus diesen Daten und den Hebenstreit'schen Analysen der componirenden Mineralspecies berechnet Killing Nr. 1 zu 29,95 Proc. Natronorthoklas (1), 27,27 Proc. Oligoklas, 8,94 Proc. Glimmer, 33,56 Proc. Quarz und 0,81 Proc. Apatit; Nr. 4 zu 41,75 Proc. Natronorthoklas (1), 19,63 Proc. Oligoklas, 12,73 Proc. Glimmer, 27,50 Proc. Quarz und 2,28 Proc. Magneteisen. Ferner bestimmte Er durch Verarbeitung einer gröfseren Masse von Material einige der in geringeren Mengen in dem von Hebenstreit (2) analysirten *Glimmer* vorkommenden Stoffe und fand :

Fl	PbO	CuO	Bi_2O_3	CoO
0,28	0,028	0,070	0,0056	0,0094.

Hieraus berechnet Er, dafs bei vollständiger Verwitterung aus einem cbm Gneifs entstehen könnte :

	Bleiglanz	Kupferkies	Schwerspath	Flufsspath
1.	92,48 g	388,96 g	10608,00 g	1382,80 g
4.	133,17 g	564,62 g	9384,00 g	1959,60 g.

(1) Vgl. Anmerkung (5) im JB. f. 1877, 1357. — (2) Analyse Nr. 6 im JB. f. 1877, 1357 u. 1358.

A. v. Lasaulx (1) analysirte den in Salzsäure löslichen Theil eines Gesteins von Kürenz bei Trier, das gleichzeitig Hornblende und Augit neben Plagioklas führt und das Er deshalb als *Diabas-Diorit* anführt :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 FeO	CaO	MgO	X[1])	Summe
35,73	15,82	22,56	3,82	13,26	9,31	100.

1) Differenz (K_2O, Na_2O, H_2O).

Dieser 42,23 Proc. betragende Antheil des Gesteins ist im Wesentlichen ein aus der Zersetzung der Hornblende und des Augits hervorgegangener Viridit. Der Rest ist vorwaltend Plagioklas, neben 10,63 Proc. durch Essigsäure ausziehbares Carbonat. Im Uebrigen enthält die Arbeit über die Eruptivgesteine im Gebiete der Saar und Mosel keine analytischen Belege.

Derselbe (2) publicirt Beschreibungen des mikroskopischen Befunds mehrerer irischer Gesteine (*Diabasporphyrit, Olivingabbro, metamorphische* und *eruptive Gesteine* aus dem Silur). Analysen sind außer der eines Trachyts (3) der Arbeit nicht beigegeben. — Nach L. Beauregard (4) enthält ein dem schlesischen Vorkommen sehr ähnlicher *Forellenstein* (Olivingabbro) von Langenlois :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
46,71	22,28	0,79	5,46	11,69	10,30	0,15	1,70	1,15.

Summe = 100,18; spec. Gew. = 3,017.

E. Geinitz (5) liefert mikroskopische Untersuchungen einiger *Variolite* aus dem Dorathale bei Turin.

E. R. Riefs (6) untersuchte den *Eklogit* mikroskopisch. Der chemische Inhalt der Arbeit beschränkt sich auf die Discussion der vorhandenen Analysen der Eklogite und ihrer Bestandtheile. — M. Schuster (7) analysirte den Eklogit von

(1) Separatabdruck aus Verh. d. naturhist. Vereins der Rheinlande und Westphalens. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 410. — (3) Vgl. diesen JB. unter „Trachyt". — (4) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 369. — (5) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 136. — (6) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 165 u. 181. — (7) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 368.

Altenburg, Niederösterreich, mit deutlich erkennbarem Granat und Omphacit als Gemengtheilen :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
48,89	14,46	2,00	7,15	13,76	12,21	0,17	1,75	0,40

Summe = 100,79; spec. Gew. = 3,25.

E. Boricky (1) beschreibt die Gesteine einer Felswand bei Libschitz, 13 km nördlich von Prag. In der Hauptmasse (Nr. 1), welche Boricky als *dioritischen Amphibolit* bezeichnet, treten untergeordnet pyritreiche *Schiefer*partien (Nr. 2), sowie *Quarzporphyre* (Nr. 3 und Nr. 4) in Gängen auf, sowie als jüngstes Ganggestein ein glimmerreiches Mineralaggregat, für welches Boricky den Namen *Glimmerpikrophyr* (Nr. 5) einführt.

1. Dioritischer Amphibolit; außer Chlorit und Epidot 37 Proc. Hornblende, 24 Proc. Eisenkies, 22 Proc. Feldspath (15 Proc. Natron- und 7 Proc. Kalifeldspath) und 16 Proc. Quarz enthaltend. Analysirt von Boricky.

2. Schiefer. Analysirt von Klvana.

3. Dichter graugrüner Quarzporphyr, frei von Einsprenglingen; aus 56 Proc. Quarz und Glas, 15 Proc. Epidot, 13 Proc. Orthoklas, 8 Proc. Kaolin und 8 Proc. eines vielleicht der Andalusitgruppe angehörigen Aluminiumsilicats bestehend. Analysirt von B. Plaminek.

4. Grünlich- und gelblichgrauer Quarzporphyr, arm an Einsprenglingen; aus 38 Proc. Quarz und Glas, 26,5 Proc. Natron-, 25 Proc. Kalifeldspath, 8 Proc. Epidot, 2 Proc. Kalkspath, 1,5 Proc. Magneteisen und Eisenkies bestehend. Analysirt von B. Plaminek.

5. Glimmerpikrophyr, zu 28 Proc. Phlogopit, 27 Proc. Kieselsäure und Glas, 24 Proc. Augit, 6 Proc. Olivin, 6 Proc. Magneteisen, 6 Proc. Gibbsit, 2 Proc. Apatit und 2 Proc. Kalkspath berechnet; a. in Salzsäure löslich (52,76 Proc.), b. unlöslich, c. Gesammtanalyse. Analysirt von B. Plaminek.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO
1.	50,42	5,65	17,52 [1])	—	Spur	8,59	5,92
2.	36,81	3,41	16,41 [1])	—	—	15,90	3,99
3.	77,16	13,81	—	2,38	0,06	2,81	0,27
4.	75,76	12,24	—	2,06	0,44	2,51	0,29
5a.	36,46	14,82	7,17	6,16	1,19	7,21	13,89
b.	59,96	10,30	3,13	—	1,51	9,68	7,58
c.	47,56	12,69	5,26	3,35	1,34	8,38	10,91

1) Zum Theil als FeS_2 und FeO.

(1) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 493.

	Na_2O	K_2O	P_2O_5	CO_2	S	H_2O	Summe
1.	nicht bestimmt		—	Spur	12,72	1,24	—
2.	„	„	—	4,78	n. best.	3,95	—
3.	2,14 [1])		Spur	Spur	Spur	1,37	100
4.	3,18	4,22	—	0,83	„	Spur	101,48
5a.	3,94	3,08	1,72	1,67	—	2,27	99,58
b.	0,54	4,99	—	—	—	2,03	99,72
c.	2,33	3,98	0,91	0,88	—	2,16	99,65.

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

In Nr. 1 Spuren von TiO_2 und B_2O_3.

A. v. Lasaulx (1) publicirt die von Bettendorf ausgeführte Analyse eines an Tridymit reichen *Quarztrachyts* vom Tardree Mount, Grafschaft Antrim, Irland :

SiO_2	Al_2O_3 Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Summe
64,66	20,03	1,21	8,61	5,44	99,95.

Im Zusammenhalt mit dem mikroskopischen Befund weist diefs auf 62 Proc. Sanidin und 38 Proc. Quarz und Tridymit hin. Im Sanidin sind ziemlich genau äquivalente Mengen von Kalium und Natrium vorhanden. — S. de Luca (2) wies Lithium als Sulfat in den Wässern, sowie in den erdigen Zersetzungsproducten der trachytischen Gesteine der Solfatara von Puzzuoli nach. — F. Fouqué und M. Levy (3) besprechen eine Reihe *perlstein*ähnlicher Modificationen verschiedener Gesteine und erhielten bei Einwirkung von Fluorwasserstoff auf kohlens. Calcium perlitähnliche Massen auf künstlichem Wege. — A. v. Könen (4) beschreibt einen *Bimsstein*sand, der durch Eisenbahnarbeiten in einer Mächtigkeit von etwa 0,5 m bei Launsbach an der Strecke Lollar-Wetzlar blofsgelegt worden war. Die von Wachendorff ausgeführte Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	H_2O
54,5	22,5	3,2	4,9	4,1	1,5	0,4	9,4.

(1) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 410. — (2) Compt. rend. 87, 174. — (3) Compt. rend. 86, 771. — (4) Separatabdruck aus den Sitzungsber. d. Ges. zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften zu Marburg.

C. Dölter's (1) Arbeit über die Producte des Vulcans Monte Ferru auf Sardinien haben wir folgende Gesteinsanalysen zu entnehmen :

1. *Sanidin-Plagioklas-Trachyt.* — 2. *Sanidin-Augit-Trachyt.* — 3. *Phonolith.* — 4. *Olivinfreier Plagioklas-Basalt.* — 5. *Olivin-Plagioklas-Basalt.* — 6. *Leucitbasalt.* — 7. *Olivin*knollen aus Leucitbasalt, von Maly analysirt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	X[1])	Summe
1.	57,01	20,81	4,18	2,91	1,28	6,30	5,92	1,41	99,72
2.	55,11	20,90	6,11	3,54	1,21	7,52	5,31	1,04	100,74
3.	53,95	28,82	2,68	0,99	0,55	5,79	10,03	1,89	99,70
4.	52,27	21,01	9,10	9,18	5,22	0,65	2,15	0,91	100,49
5.	45,51	18,01	15,75	8,11	5,99	0,88	4,60	0,92	99,77
6.	42,30	18,22	17,30	11,01	6,66	2,98	1,31	0,55	100,28
7.	43,77	—	0,61	Spur	29,21	—	—	—	98,49[2]).

1) Glühverlust. — 2) Einschliefslich 24,90 Proc. FeO.

In allen Spuren von Mn; von P_2O_5 in 1, 2, 4, 5 und 6; von SO_3 in 3; von TiO_2 in 5 und 6.

A. Koch (2) publicirt die von F. Koch ausgeführte Analyse des *Andesits* vom Aranyer Berge, Siebenbürgen. Der Mineraleinschlüsse dieses Gesteins wurde oben gedacht (3).

1. Frisch, aschgrau; spec. Gew. = 2,68; in Salzsäure löslich 6,304 Proc. — 2. Verwittert, röthlich; spec. Gew. = 2,60; in Salzsäure löslich 8,0 Proc,

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	X[1])
1.	61,62	18,95	5,78	0,77	6,21	0,41	2,12	2,50	0,31
2.	60,45	19,12	5,87	1,00	5,90	1,09	3,40	3,12	0, 3.

1) Glühverlust.

Summen : 1. = 98,62; 2. = 99,98.

Nach F. Salzer (4) enthält ein Andesit mit porphyrisch ausgeschiedenem Feldspath und Glimmer von Gleichenberg, Steiermark :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
60,25	19,51	3,07	2,06	5,89	2,11	4,33	3,72	0,61.

Summe = 101,55; spec. Gew. = 2,66.

(1) Separatabdruck aus den Denkschriften der Wiener Academie. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 337. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1212, 1214, 1271. — (4) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 370.

J. H. Kloos (1) publicirt in einer Arbeit über die Geologie des Columbia-Flusses, Nordamerika, die von Jannasch ausgeführten Analysen eines olivinhaltigen Augitandesits vom Mount Hood :

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe
1. (gef.).	57,22	19,28	6,81	8,42	4,35	0,88	4,16	101,07
2. (gef.).	56,07	20,27	6,77	8,29	3,88	1,09	4,20	100,57
3. (Mittel).	56,64	19,75	6,79	8,35	4,11	0,98	4,18	100,80.

F. Sandberger (2) liefs *Dolerit* und *Basalt* vom Schlofsberg bei Schwarzenfels, Hessen, analysiren, um die von Ihm (3) behauptete mineralogisch-chemische Verschiedenheit des Dolerits und Basaltes zu beweisen. Den Lagerungsverhältnissen nach ist der Basalt das ältere Gestein (Analyse Nr. 1, von E. v. Gerichten). Die spätere Doleriteruption lieferte nur wenig festes Material (Analyse Nr. 2, von E. v. Gerichten), aber sehr mächtige Schlackenagglomerate. Die letzteren bestehen aus Bomben verschiedener Gröfse, deren gröfsere im Innern fast ganz entglast sind, während in den kleineren (Analyse Nr. 3, von Zeitzschel) die Glasmasse vorherrscht.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	38,98	6,60	10,60	8,63	0,48	12,67	11,57	4,12	3,01	1,47	98,06
2.	50,81	13,55	10,79	5,99	0,48	2,88	7,13	4,24	1,83	0,91	99,40[1])
3.	52,78	16,10	13,02		n. best.	5,99	8,34	1,95	1,41	n. best.	99,54.

1) Einschliefslich 1,29 Proc. Phosphorsäure, von der in 1. und 3. nur Spuren nachweisbar waren. Ferner in allen Proben Spuren von Titansäure.

In Salzsäure löslich 1. = 34,56 Proc.; 2. = 17,43 Proc.

Spec. Gew. : 1. = 3,0; 2. = 2,88; 3. = 2,77.

Auf Grund der Resultate dieser chemischen und der mikroskopischen Untersuchung werden der Basalt als ein Gemenge von Plagioklas (Labrador ?), Augit, Magneteisen und Olivin, der Dolerit als ein solches von Andesin, Sanidin, Augit, Titaneisen und Olivin gedeutet und die Bestandtheile des steinigen

(1) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 404. — (2) Jahrb. Min. 1878, 22; die Analysen unter Berücksichtigung späterer von F. Sandberger (Min. Petr. Mitth. [2] 1, 284) publicirten Correcturen. — (3) Vgl. JB. f. 1873, 1221.

Doleritglases (Nr. 3) zu 21,5 Proc. Andesin, 5,7 Proc. Olivin, 5,8 Proc. Titaneisen, 14,0 Proc. Sanidin und 53,0 Proc. einer alkalifreien Glasmasse berechnet. — H. Bücking (1) bestimmte mehrere Gesteine der Rhön und des Westerwaldes als *Augitandesite* und kritisirt die von Sandberger angegebenen Unterscheidungsmerkmale zwischen Dolerit und Basalt als in Wirklichkeit nicht vorhanden. Namentlich ist nach Ihm der Kieselsäuregehalt der Dolerite ein höherer (45,43 bis 46,06 Proc.) als die oben reproducirte Analyse (Nr. 1) angiebt. Ebensowenig liefse sich der Gehalt an Titaneisen oder an Magneteisen zur Definition benutzen und auch die Altersunterschiede seien mindestens nicht allgemein. F. Sandberger (2) beharrt auf Seinen Bestimmungen, worauf H. Bücking (3) erwidert. — P. Trippke (4) liefert Beiträge zur Kenntnifs der schlesischen Basalte und ihrer Mineralien. Da die Arbeit in chemischer Hinsicht nur die Discussion älterer Basaltanalysen enthält, können wir uns mit der Notiz begnügen, dafs sich unter 18 untersuchten Basalten Schlesiens 15 als Plagioklasbasalte, 2 als Nephelinbasalte und 1 als Nephelinit herausstellte. Einige näher besprochene Mineralien wurden oben (5) erwähnt. — M. Schuster (6) untersuchte Auswürflinge im Basalttuff von Reps, Siebenbürgen, mikroskopisch.

S. Pfaff (7) analysirte die unlöslichen Bestandtheile verschiedener *Kalksteine* und *Dolomite*.

1. Devonischer Marmor von Schuppach, Nassau. — 2. Bergkalk von Visé, Belgien. — 3. Muschelkalk von Schweinfurt. — 4. Jurakalk, Solenhofen. — 5. Kreide.

A. bei 100° getrocknet; B. geglüht.

(1) Min. Petr. Mitth. [2] 2, 1 u. 101. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] 2, 280. — (3) Min. Petr. Mitth. [2] 2, 538. — (4) Zeitschr. geol. Ges. 30, 145; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 98. — (5) Vgl. diesen JB. S. 1248 u. 1256. — (6) Min. Petr. Mitth. [2] 2, 318. — (7) Inauguraldissertation, Erlangen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO CaO	X[1]	Y[2]	Summe	Z[3]
1A.	72,65	13,61	5,07	1,68	3,14	3,90	100	2,34
B.	75,60	14,16	5,27	1,70	3,27	—	100	
2A.	62,98	19,48	6,74	2,18	2,92	5,75	100	0,409
B.	66,82	20,67	7,15	2,26	3,10	—	100	
3A.	82,17	9,18	3,51	0,43	1,46	3,25	100	11,12
B.	84,93	9,49	3,63	0,44	1,51	—	100	
4A.	56,24	18,70	10,09	1,94	3,43	9,60	100	2,25
B.	62,21	20,69	11,16	2,15	3,79	—	100	
5A.	58,11	18,28	9,25	1,68	2,68	10,00	100	0,76.
B.	64,57	20,31	10,28	1,87	2,97	—	100	

[1]) Alkalien. — [2]) Glühverlust (Wasser und organische Substanz). — [3]) Gehalt der Proben an unlöslichen Bestandtheilen in Procenten.

Aus diesen Resultaten im Vergleich mit der Zusammensetzung der Lösungsrückstände anderer Gesteine, des Tiefseeschlammes und der schwebenden Theile der Flüsse schliefst Pfaff, dafs es sich auch bei den unlöslichen Rückständen der Kalke um mechanisch beigemengtes Material handelt. — Ferner wurden Dolomite der fränkischen Schweiz untersucht. Die Proben entstammen sämmtlich einem etwa 20 m hohen Felsen bei Streitberg und zeigen die innige Verquickung kalkreicher und dolomitischer Partieen. Nr. 1 bis 4, 5 bis 8, 9 bis 12, 13 bis 16 sind nämlich je einer Lage in kurzer horizontaler Entfernung (höchstens 1 Fufs) entnommen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
$CaCO_3$	100	64,60	62,26	60,36	98,79	78,20	62,82	59,14
$MgCO_3$	Spur	35,40	37,74	39,64	1,21	21,80	37,18	40,86

	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.
$CaCO_3$	99,03	80,56	69,73	60,40	98,43	91,29	67,37	59,90
$MgCO_3$	0,97	19,44	30,27	39,60	1,57	8,71	32,63	40,10.

Die Zusammensetzung der Rückstände der Kalke und der Dolomite ist eine im Wesentlichen übereinstimmende, wie die Analyse eines Dolomits und seines Lösungsrückstandes im Vergleiche zu den oben gegebenen Zahlen zeigt:

$CaCO_3$	$MgCO_3$	Fe_2O_3	X[1])	Summe
56,13	42,30	0,56	1,01	100.

[1]) Unlöslicher Rückstand.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO MgO	X[1])	Y[2])	Summe
A.	64,84	15,47	7,10	1,52	2,82	8,25	100
B.	70,67	16,86	7,74	1,65	3,08	—	100.

A. Bei 100° getrocknet. — B. Geglüht.

1) Alkalien. — 2) Glühverlust.

Die Menge des Rückstandes bleibt aber bei den Dolomiten hinter dem des Rückstands der Kalke zurück. So ergaben 5 Kalke 0,94; 1,09; 1,15; 1,27 und 1,16; im Mittel 1,12 Proc., 4 Kalke 1,70; 1,56; 2,17; 1,46; im Mittel 1,72 Proc. Rückstand. Pfaff glaubt diese Erscheinung wesentlich auf Herabminderung des relativen Gehalts an Rückstand durch die Zufuhr von Magnesia zurückführen zu müssen und erblickt in diesen Differenzen einen indirecten Beweis für die Entstehung des Dolomits aus Kalkstein durch Infiltration von Magnesia. — E. v. Raumer (1) liefert eine Arbeit über die *fränkischen Liasgesteine,* welcher wir folgende Analysen entnehmen :

1. Kalkiger Quarzsandstein, Lias α und β. — 2. Grauer bröckeliger Thon mit concentrisch-schaligen eisenschüssigen Concretionen, Lias γ. — 3. Grauer, bituminöser, thoniger Mergel, Lias δ. — 4. Mergeliger Kalkltein, Bänke in Nr. 3 bildend. — 5. Posidonienschiefer, Lias ε. — 6. Jurensismergel, Lias ζ, durch Einschwemmungen mit einem thonreicheren Gesteine gemengt.

	SiO_2	CO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	27,54	26,82	10,04		26,46	3,28	0,16	0,30	2,85
2.	58,45	0,95	26,07		0,97	1,09	1,37	0,99	8,80
3.	43,55	7,49	18,43	5,98	10,12	0,82	2,77		9,67
4.	14,61	32,15	3,14	4,34	41,36	0,72	0,14	0,08	2,78
5.	15,28	22,15	9,78		29,53	0,59	0,72	0,40	9,42
6.	55,19	11,24	8,11	4,46	14,98	0,17	0,13	0,08	3,89.

Außerdem in 1 : 0,02 Proc. HCl; 1,75 Proc. FeO; Spuren von Li, H_2SO_4 und H_3PO_4. — In 2 : 0,14 Proc. H_3PO_4; 0,01 Proc. FeS_2; Spuren von Li und H_2SO_4. — In 3 : 0,17 Proc. C; 0,03 Proc. FeS_2; Spuren von HCl, H_2SO_4 und Li. — In 4 : 0,27 Proc. Mn_3O_4; Spuren von C, Li und H_2SO_4. — In 5 : 11,00 Proc. C; 0,81 Proc. H; 0,02 Proc. HCl; 0,04 Proc. H_2SO_4; 0,31 Proc. FeS_2 und Spur von H_3PO_4. — In 6 : 1,15 Proc. C; Spuren von HCl und H_3PO_4. Summen : 1. = 99,17; 2. = 98,84; 3. = 99,08; 4. = 99,54, 5. = 100 : 6. = 99,40.

(1) Inauguraldissertation; Erlangen 1878.

Emanationen.

A. Cossa (1) analysirte *Gas,* das sich in einer 3 m tiefen Grube auf der Insel Vulcano aus Wasser, welches die Grube theilweise erfüllte, in grofsen und zahlreichen Blasen entwickelte (Nr. 1 und 2). Zum Vergleich mit diesen aus dem Jahre 1877 stammenden Analysen seien solche 1856 von Deville ausgeführte desselben Gases (Nr. 3 bis 5) beigefügt :

CO_2	78,0	80,0	86,0	83,0	86,0
O	0,5	0,6	0,4	0,0	0,0
N	21,5	19,4	13,6	17,0	14,0.

Wasseruntersuchungen.

C. Meymott Tidy (2) liefert eine ausführliche Kritik der *Methoden zur Bestimmung des Gehalts der Wässer an organischen Substanzen.* A. H. Downes und Th. P. Blunt (3) fügen ergänzende Bemerkungen bei.

L. Dieulafait (4) untersuchte *Meerwasser* auf seinen Gehalt an Ammoniaksalzen und fand an der französischen Mittelmeerküste 0,22 mg, im Golf von Bengalen 0,13 mg und an der Küste von Cochinchina 0,36 mg H_3N im l. Concentrirt sich das Meerwasser, so unterliegen auch die Ammoniaksalze der Concentration (wenn auch nicht in gleich hohem Grade als die übrigen gelösten Stoffe, da ein Theil in die Atmosphäre verdunstet) und erscheinen besonders aufgehäuft in dem dunkel gefärbten vegetabilienreichen Schlamme, den solche Wässer absetzen. So bilden sich in den Salzteichen dreierlei Absätze : reiner Gyps mit 1,6 mg, durch Gypskrystalle und sonstige Verunreinigungen trübe Mutterlauge mit 3,4 mg und schwarzer

(1) Gazz. chim. ital. 1878, 244. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 9, 500; Chem. News 38, 283. — (3) Chem. News 39, 296. — (4) Compt. rend. 86, 1470; vgl. JB. f. 1877, 1370.

Schlamm mit 8,3 mg H_3N im kg. Mit diesen recent sich bildenden Absätzen vergleicht nun Dieulafait die Bestandtheile der Gypslager früherer Formationen und weist im reinen Gyps 0,8 bis 3,2 mg, im grauen Gyps 2,4 bis 6,2 mg und in den begleitenden dunkeln Thonen 10,6 bis 18,0 H_3N im kg nach. Durch Auslaugung solcher Lager gelangen dann die Ammoniaksalze wieder in die Mineralquellen. Unter letzteren führt Er noch besonders die Lagonen Toscana's an, deren Borsäure, wie Er aus dem gelegentlichen Gehalte an Ammoniak und organischen Stoffen schliefst, ebenfalls aus solchen Sedimenten ausgelaugt wird, während die vulcanischen Kräfte nur mechanisch wirken.

C. W. Gümbel (1) untersuchte die vom Challenger gesammelten *Manganknollen*, welche zwischen Japan und den Sandwichsinseln sammt rothem Schlamm und Bimssteinfragmenten den Meeresgrund bilden. Sie umschliefsen häufig Bimssteinstücke, seltener Haifischzähne und Muschelfragmente und werden von Gümbel für Oolithe, durch untermeerische Quellen gebildet, angesehen. Eine von A. Schwager ausgeführte Analyse ergab :

Fe_2O_3	MnO_2	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O
27,460	23,600	17,819	16,080	10,210	2,858

Cl	CaO	TiO_2	SO_3	K_2O	MgO	CO_2
0,941	0,920	0,660	0,484	0,396	0,181	0,047

P_2O_5	CuO	Ni_2O_3 Co_2O_3	BaO	Summe
0,023	0,028	0,012	0,009	101,178.

A. Knop (2) weist den unterirdischen *Zusammenhang zwischen Donau und Aach*, einem Nebenflüfschen des Rheins (Bodensee's) nach. Die Donauwässer versinken zwischen Möhringen und Immendingen in Spalten des Juras, bei niedrigem Wasserstande bis zur Trockenlegung des Flufsbettes. In diese Spalten wurden 200 Centner Kehrsalz versenkt und die Steigerung des Chlorgehalts im Wasser der Aachquelle quantitativ nachgewiesen. Die ersten Spuren der Versalzung traten nach

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 869. — (2) Jahrb. Min. 1878, 350.

20, das Maximum nach 60, das Ende nach 90 Stunden ein, so dafs im Mittel die Wässer 60 Stunden brauchten, um einen Weg, der der Luftlinie nach 11 km und der Höhendifferenz nach 165 m beträgt, unterirdisch zurückzulegen.

M. Ballo (1) bestimmte den Gehalt des *Donau*wassers bei Budapest an suspendirten und gelösten Stoffen. Erstere wurden wegen grofser Differenz in der Stromgeschwindigkeit sowohl am Pester Ufer (Nr. 1), als in der Strommitte (Nr. 2), als am Ofener Ufer (Nr. 3) aufgefangen und betrugen g im l :

	1.	2.	3.
1867 Juli	0,2558	0,2265	0,2236
„ August	0,2922	0,2405	0,2173
1871 Mai	0,1070	0,0986	0,0921
„ Juni	0,2828	0,2278	0.1980
„ Juli	0,2849	0,2578	0,2279
„ August	0,1762	0,1522	0,1246
„ September	0,0587	0,0470	0,0490
„ October	0,0469	0,0357	0,0307
„ December	0,0218	—	—
1872 Januar	0,0256	—	0,0075
„ Februar	0,1105	—	—
„ März	0,4370	0,2738	0,1973
„ April	0,1408	0,0981	0,0615
13 monatliches Mittel	0,1721	0,1660	0,1299.

Das aus den drei Reihen und 676 Einzelbestimmungen gewonnene Mittel beträgt 0,1435 g im l, so dafs die Donau, deren secundliche Wassermenge nach F. Reitter 63434 Kubikfufs (etwa 2000 cbm) beimit tlerem Wasserstande beträgt, jährlich 316 Millionen Centner Schlamm transportiren würde. Die quantitative Zusammensetzung des Schlammes, wie vorauszusehen zu verschiedenen Zeiten sehr wechselnd, ergab sich, wie folgt :

1. März 1872. — 2. März 1873. — 3. Juni 1872; analysirt von Detsinyi.

a. in Salzsäure löslich, b. unlöslich, c. im Ganzen (unter Anwendung von Flufssäure).

(1) Ber. 1873, 441.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	CO_2	H_2O	X[1]	Summe
1a.	—	8,62	2,59	1,38	5,53	0,30	0,52	0,26	5,35	3,86	—	28,60
b.	45,95	9,28	—	—	0,46	2,44	1,90	5,22	—	—	6,65	71,40
c.	45,95	17,58	2,59	1,38	5,88	2,74	2,42	5,48	5,35	3,86	6,65	—
2a.	—	12,28	6,63		4,45	2,15	0,82	0,93		12,92		41,17
b.	51,09	nicht bestimmt										58,83
3a.	nicht bestimmt				nicht bestimmt				8,98	2,41	—	40,02
b.	„				nicht bestimmt						2,82	59,98.

[1]) Organische Substanz.

An gelösten Substanzen enthielt das Donauwasser g im l:

23. Mai 71	18. Juli	13. Aug.	2. Sept.	22. Oct.	28. Dec.
0,1608	0,1416	0,1760	0,1736	0,1641	0,2616

27. Jan. 72	13. März	25. April	Mittel
0,2200	0,1856	0,1792	0,1869.

Ein Vergleich mit den jeweiligen Wasserständen ergiebt auch für die Donau die fast ausnahmlos gefundene Regel, dafs bei niedrigem Wasserstande der Gehalt an gelösten Stoffen steigt und umgekehrt. Ferner lehrt eine Parallele mit den Analysen des Wiener Donauwassers, dafs die Donau bei Pest concentrirter ist, als bei Wien. Eine Analyse der gelösten Stoffe ergab Mitte November 1872 in Summe 0,1792 g im l und zwar aufser Ammoniaksalzen und Nitraten:

CaC_2O_5	MgC_2O_5	$CaSO_4$	NaCl	SiO_2	CO_2[1])
0,1277	0,0633	0,0292	0,0035	0,0018	0,0163.

[1]) Frei. — Spur von Fe_2O_3.

Unter Annahme der oben gegebenen Wassermengen würden jährlich 413 Millionen Centner gelöster Stoffe Budapest passiren.

L. Lossier (1) lieferte als Vorarbeiten behufs der Wasserversorgung Genf's eine grofse Anzahl von Analysen des Wassers der *Rhone* und *Arve*. Wegen Raummangels müssen wir von der Reproduction absehen.

J. J. J. Kyle (2) analysirte das Wasser des *Rio de la Plata* (A), 8 km oberhalb Buenos Ayres geschöpft, des *Parana* (B), 8 km oberhalb seiner Mündung in den la Plata und des

(1) N. Arch. ph. nat. 62, 220. — (2) Chem. News 28, 28.

Uruguay (C) vom mittleren Laufe bei der Stadt Salto in Uruguay. Der Rio de la Plata, der eine Wassermenge von 700000 Cubikfuſs (etwa 20000 cbm) in der Secunde dem Meere zuführt, ist sehr reich an suspendirtem Schlamme, der ihm ausschlieſslich vom Parana zugeführt wird, da das Wasser des Uruguay sich im Gegensatze hierzu durch eine groſse Reinheit auszeichnet. Ein Theil des Gehalts der zwei ersten Analysen rührt von solchen suspendirten Stoffen her, die sich selbst nach wochenlangem Stehen nicht vollkommen absetzen. In dem Gehalte des Uruguaywassers an löslicher Kieselsäure erblickt Kyle die Bestätigung der versteinernden Kraft, welche angeblich dieses Wasser besitzt.

In 1000 ccm :

	A.	B.	C.
Na_2O	0,0212	0,0189	0,0020
K_2O	0,0034	0,0046	0,0015
CaO	0,0078	0,0095	0,0055
MgO	0,0050	0,0048	0,0019
Fe_2O_3	0,0040	0,0030	—
Al_2O_3	0,0060	0,0030	—
SiO_2	0,0198	0,0194	0,0185
SO_3	0,0058	0,0079	0,0013
CO_2	0,0116	0,0122	0,0071
Cl	0,0114	0,0149	0,000247
N_2O_5	—	—	0,0019
Organ. Subst.	0,0100 (?)	0,0106 (?)	Spur
Summe	0,1055	0,1088	0,039947
Direct bestimmt	0,1000	0,1000	0,0395.

E. v. Gorup-Besanez (1) analysirte das Wasser der *Schönbornsquelle* bei *Kissingen*. Die Quelle entsteigt, 3 km nördlich von Kissingen, einem 584,22 m tiefen Bohrloche, das bis zu einem fein vertheilten Eisenkies führenden Zechsteinanhydrit hinabreicht. Auf die Oxydation dieses Eisenkieses und die Einwirkung der neugebildeten Schwefelsäure auf den überlagernden

(1) J. pr. Chem. [2] 22, 371.

Zechsteindolomit führt F. Sandberger den Kohlensäuregehalt der Quelle zurück. Das Wasser enthält :

In 1000 Theilen :

Chlornatrium	9,50719	Calciumcarbonat	1,42436
Chlorlithium	0,01595	Magnesiumcarbonat	0,07329
Chlorammonium	0,02599	Ferrocarbonat	0,02695
Chlormagnesium	0,02587	Manganocarbonat	0,00183
Brommagnesium	0,00908	Calciumphosphat	0,00308
Kaliumsulfat	0,41882	Kieselerde	0,01344
Calciumsulfat	0,29415	Summe	12,99624
Magnesiumsulfat	1,15629	Direct bestimmt	13,04000.

Halbgebundene und freie Kohlensäure { 2,33367 g = 1271 ccm; 2,32500 g (1) = 1265 ccm (1)

Freie Kohlensäure { 1,65764 g = 903 ccm; 1,68670 g (1) = 918,2 ccm (1).

In Spuren : Cs, Ba, Sr, Al, Pb, As, Sb, Zn (?), B_2O_3, N_2O_5, organische Substanz.

Spec. Gew. = 1,01156 bei 18,5°. — Temp. = 19,2° bei 15° Lufttemperatur. — Wassermenge etwa 0,9 cbm pro Minute.

Eine besondere Prüfung ergab, dafs das Wasser bei dem Transport durch eine Röhrenleitung bis nach Kissingen selbst einen Verlust an Kohlensäure nicht erleide.

W. Borchers (2) hat nach der von Ihm (3) angewandten Methode der Bestimmung der freien und halb gebundenen *Kohlensäure* in *Mineralwässern* mehrere derselben untersucht. Es enthielten danach

	CO_2 frei und halbgebunden in 1000 ccm	CO_2 gebunden in 1000 ccm	CO_2 gesammt in 1000 ccm
Selterser Wasser	2,4911 g	0,5699 g	3,0610 g
Emser Kränchen	1,5277 g	0,6782 g	2,2059 g
Karlsbader Schlofsbrunnen . .	1,4122 g	0,7966 g	2,2088 g
Marienbader Kreuzbrunnen .	2,6355 g	0,9055 g	3,5408 g.

Um hiernach die Menge der wirklich freien, im Wasser gelösten, Kohlensäure zu erfahren, hat man von der Gesammtmenge der freien und halb gebundenen eine der gebundenen entsprechenden gleichen Gewichtsmenge abzuziehen, so dafs die erstere beispielsweise für Selterser Wasser gleich 1,9212 g in 1000 ccm beträgt.

A. Hilger (4) liefert Partialanalysen von 64 Brunnenwässern der Stadt *Erlangen*.

(1) Controlbestimmungen nach Borchers' Methode, vgl. diesen JB. S. 1053. — (2) J. pr. Chem. [2] **17**, 366. — (3) Dieser JB. S. 1053. — (4) Arch. Pharm. [3] **13**, 416.

J. Mackay (1) publicirt eine Skizze über *Bad Homburg*, unter Reproduction der Fresenius'schen Analysen der dortigen Mineralquellen.

R. Fresenius (2) untersuchte die *Schlangenbader* Quellen und vergleicht die Resultate dieser neueren Untersuchung mit denjenigen Seiner vor 26 Jahren (3) vorgenommenen Analyse. Hinsichtlich der Temperatur differiren die einzelnen Quellen nur wenig von einander, ebenso hinsichtlich des Gehalts, wie am Besten aus einer Chlorbestimmung zu ersehen ist, da die Chloride über 70 Proc. des Gesammtgehalts an Mineralstoffen ausmachen. In die folgende Tabelle wurde außerdem noch die gefundene Wassermenge aufgenommen :

	Temp.	Cl in 1000 Thl.	Wassermenge 1 l pro Min.
Vordere Quelle des oberen Kurhauses	28,8°		
Mittlere Quelle	28,6°	0,17532	103,38
Hintere „	28,0°		
Röhrenbrunnenquelle	28,4°	0,16866	16,19
Schachtquelle	31,0°	0,16829	56,00
Vordere Quelle des mittleren Kurhauses	29,1°		
Mittlere Quelle	29,6°	0,16812	28,96
Hintere Quelle	30,0°		
Pferdebadquelle	28,6°	0,16982	103,38
Quelle an der Futtermauer des mittleren Kurhauses	n. best.	n. best.	5,01.

In Summa liefern demnach die Quellen 312,92 l pro Minute, in 24 Stunden rund 4506 hl.

Auf die Menge der einzelnen Bestandtheile wurde nur die Schachtquelle untersucht mit folgenden Resultaten :

In 1000 Theilen :

A. die kohlens. Salze als einfache, B. als Dicarbonate berechnet :

	A.	B.
Schwefels. Kalium	0,013860	0,013860
Chlorkalium	0,009016	0,009016
Chlornatrium	0,270489	0,270489
Bromnatrium	0,000112	0,000112
Phosphors. Natrium	0,000134	0,000134
Summe	0,293611	0,293611

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 506. — (2) J. pr. Chem. [2] 17, 306. — (3) Vgl. JB. f. 1852, 758.

	A.	B.
Uebertrag	0,298611	0,298611
(Doppelt-)kohlens. Natrium	0,001502	0,002125
" " Lithium	0,002627	0,004188
" " Calcium	0,038405	0,055308
" " Strontium	0,000331	0,000430
" " Magnesium	0,008791	0,018896
Kieselsäure	0,033351	0,033351
Halbgebundene Kohlensäure	0,023786	—
Freie Kohlensäure	0,042072	0,042072
Stickstoff	0,012320	0,012320
Sauerstoff	0,004101	0,004101
Summe	0,460897	0,460897.

Auf Volumina berechnet bei Quellentemperatur und Normaldruck :

Freie Kohlensäure	23,77 ccm
Freie u. halbgebundene Kohlensäure	37,21 "
Stickstoff	10,93 "
Sauerstoff	3,19 "

Spuren von Cs, Rb, B_2O_3, N_2O_5, J, Ba, Fe.

Spec. Gew. = 1,000342 bei 16,5°.

Obgleich nicht dieselbe Quelle der Untersuchung unterlag, so gestattet doch diese Analyse bei der oben gezeigten Uebereinstimmung aller Schlangenbader Quellen einen Vergleich mit der Untersuchung der Quellen des mittleren Kurhauses im Jahre 1852. Daraus ergiebt sich für 1877 ein kleiner Zuwachs (im Verhältnifs 100 zu 112) an gelösten Bestandtheilen, eine kleine Abnahme der freien Kohlensäure. Das gegenseitige Verhältnifs der Stoffe blieb ganz gleich : die einzige gröfsere Differenz betrifft die Phosphorsäure und ist auf Unterschiede in den Bestimmungsmethoden zurückzuführen.

H. Vohl (1) fand im Wasser des *Gerolsteiner Schlofsbrunnens,* am Fufse der Casselburg bei Pelm in der Eifel, 1877 erbohrt :

In 1000 Theilen :

Na_2O	K_2O	Li_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	FeO
1,2230	0,0313	0,0004	0,4869	0,1334	0,0002	0,0348

(1) Ber. 1878, 605 u. 877.

MnO	Cl	Br	J	SO_3	P_2O_5	SiO_2	BaO SrO
0,0008	0,9889	0,0002	0,000002	0,0147	0,0043	0,1194	0,0001.

Außerdem Spuren von B_2O_3, N_2O_5 und organischen Substanzen. — Spec. Gew. = 1,002875 bei 22,5°.

Eine Bestimmung der reichlich vorhandenen Kohlensäure mußte wegen Mängel bei der Füllung unterbleiben. Auf Flaschen gefüllt setzt das Wasser reichlichst Ocker ab.

Derselbe (1) analysirte ferner das Wasser der bekannten Quelle von *Marpingen*, Kreis St. Wendel, Reg.-Bez. Trier :

In 1000000 Theilen :

CaO	MgO	Fe_2O_3	SiO_2	SO_3	Cl	X[1])	Y[2])	Summe
1,34	0,89	0,30	0,48	0,34	0,01	2,00	1,24	6,60.

1) Organische und flüchtige Substanzen. — 2) CO_2 und Verlust.

Außerdem Spuren von Kali, Natron und salpetriger Säure. — Spec. Gew. = 1,0008 bei 16°.

Demnach ist das Wasser „ein sehr reines Quellwasser, welches keine Substanzen in den Quantitäten enthält, daß ihnen eine medicinische Wirkung beizulegen sei."

Nach Demselben (2) enthält das Wasser des Mariabrunnens zu *Huckstelle*, Gemeinde Sümmern bei Iserlohn :

In 100000 Theilen :

Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Li_2O	FeO
4,6889	0,0149	2,1468	1,0084	0,0002	2,0110
MnO	SiO_2	Cl	SO_3	CO_2	X[1])
0,0108	0,1088	3,6660	3,1146	3,5520	3,3710.

1) Wasser (über 100° entwichen) und Verlust.

Summe = 23,6884. — Außerdem Spuren von Br, J, P_2O_5 und organischer Substanz.

Spec. Gew. = 1,000569 bei 19°.

F. Keßler (3) fand in dem Grubenwasser der *Zeche Mont Cenis* bei Sodingen, Westphalen, Strontium und zwar 0,087 g im l, nur theilweise als Sulfat, daneben als Carbonat oder Chlorid.

(1) Ber. 1878, 878. — (2) Ber. 1878, 1677. — (3) Separatabdruck aus „Glück auf".

Wie J. v. Schröckinger (1) berichtet, wurde 1877 bei *Brüx*, Böhmen, in einer Tiefe von 127 m eine Quelle erbohrt, welche nach einer von W. Gintl ausgeführten Analyse folgenden Gehalt zeigt :

A. kohlensaure Salze als einfache, B. als Dicarbonate berechnet.

In 10000 Theilen :

	A.	B.
(Doppelt-)kohlens. Natrium	14,7285	20,8422
„ „ Kalium	5,7568	7,5916
„ „ Calcium	4,2467	6,1152
„ „ Magnesium	0,8995	1,3706
„ „ Eisen	0,2587	0,3567
„ „ Lithium	0,0027	0,0038
Schwefels. Kalium	0,6587	0,6587
Chlorkalium	0,6091	0,6091
Phosphors. Aluminium	0,0044	0,0044
Kieselsäure	0,7929	0,7929
Organische Substanzen	0,3068	0,3068
Summe der festen Bestandtheile	28,2590	38,6470
Halb gebundene Kohlensäure	10,3880	—
Freie Kohlensäure	14,6401	14,6401
Summe aller Bestandtheile	53,2871	53,2871.

Spec. Gew. = 1,0032 bei 26,2° (Quellentemperatur).

C. v. Hauer (2) analysirte eine Eisenquelle von *Oberweidlingau* bei Wien :

In 1000 Theilen :

SiO_2	$FeCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	K_2SO_4	$CaSO_4$
0,0120	0,0197	0,2585	0,0460	0,0210	0,0068

NaCl	CO_2 [1])	CO_2 [2])	Summe	Spec. Gew.
0,0166	0,1485	0,1350	0,6541	1,00089.

1) Halb gebunden. — 2) Frei.

Derselbe macht bei dieser Gelegenheit den Vorschlag, die Mineralwässer als *Mineralquellen* und als *Mineralbrunnen* zu unterscheiden, je nachdem sie bis zur Oberfläche emporsteigen,

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1878, 89. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1877, 288.

oder in einer gewissen Höhe ihres Kanals stagniren. Der Unterschied würde in geologischer und praktischer Hinsicht deshalb wichtig sein, weil nur die ersteren Garantie für die Constanz der Menge ihrer Bestandtheile darbieten, während die letzteren meist einer Verarmung (gelegentlich auch der Anreicherung) derselben um so schneller unterliegen müssen, je mehr die Auspumpung den Zuflufs an Wasserquantum übertrifft. Nach diesem Eintheilungsprincip zählt das analysirte Wasser zu den Brunnen.

Derselbe (1) untersuchte die Mineralquellen von *Ischl* :

1. *Schwefelquelle*; 2. *Klebelsbergquelle*; 3. Marialouisenquelle.

In 1000 Theilen :

	1.	2.	3.
Kohlens. Calcium	0,0920	0,0152	0,1976
„ Magnesium	Spur	0,0118	0,0109
Schwefels. Calcium	0,4596	0,2445	0,0782
„ Kalium	0,0247	0,0188	Spur
„ Natrium	4,1258	0,2749	0,0710
Chlormagnesium	0,7828	0,4061	0,0985
Chlornatrium	17,0056	5,1186	5,5801
Summe der festen Bestandtheile	22,4400	6,0894	6,0363
Halbfreie Kohlensäure	0,0404	0,0126	0,0926
Freie Kohlensäure	0,0124	0,1074	0,1094
Schwefelwasserstoff	0,0592	—	—
Summe aller Bestandtheile	22,5520	6,2094	6,2383.
Spec. Gew.	1,01759	1,00457	1,00450.
Beim Kochen schlug sich nieder :			
Kohlens. Calcium	0,0920	0,0152	0,1976
„ Magnesium	Spur	0,0118	0,0109.
Der gesammte Abdampfrückstand betrug	22,4500	6,0546	6,0446.

In Spuren sind vorhanden : SiO_2, Al_2O_3, Fe, J und organische Substanzen.

Die Quellen Nr. 1 und 2 entspringen tief im Salzberg (1681 m, beziehungsweise 2551 m vom Mundloch der Stollen), Nr. 3 2,5 km von Ischl entfernt. Angeblich soll auch Nr. 2 zeitweilig Schwefelwasserstoff enthalten. Von den im Ischler Salzberge

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1878, 128.

künstlich dargestellten Soolen unterscheidet sich das Quellwasser nicht nur durch den Gehalt an Kohlensäure, sondern auch durch das Verhältnifs zwischen Chlornatrium und den sonstigen Bestandtheilen, wie folgende Werthe zeigen, von denen sich Nr. 1 bis 3 auf die Quellen, Nr. 4 und 5 auf zwei Soolen beziehen

	1.	2.	3.	4.	5.
Chlornatrium	75,79	84,06	92,45	95,06	90,57
Andere Bestandtheile	24,21	15,94	7,55	4,94	9,43.

R. Fresenius (1) liefert eine neue Analyse der *Hunyadi János-Bittersalzquellen* bei *Budapest* (Brunnen Nr. 12).

A. die kohlens. Salze als einfache, B. als Dicarbonate gerechnet.

In 10000 Theilen :

	A.	B.
Schwefels. Natron	196,62123	196,62123
„ Magnesia	184,49451	184,49451
„ Kalk	13,21938	13,21938
„ Kali	1,32943	1,32943
Chlornatrium	14,24068	14,24068
(Doppelt-)kohlens. Magnesia	7,31347	11,14434
„ „ Eisenoxydul	0,02059	0,02840
Kieselsäure	0,11218	1,11218
Summe	417,35147	421,19015
Halbgebundene Kohlensäure	3,83868	—
Freie Kohlensäure	0,12683	0,12683
Summe	421,31698	421,31698.

Nach Volumina berechnet ergeben sich 6,95 ccm freie Kohlensäure und 217,44 ccm freie und halbgebundene Kohlensäure im l bei Quellentemperatur (10,6°) und Normalbarometerstand.

Aufserdem in Spuren : Li_2O, SrO, P_2O_5, N_2O_5, B_2O_3, Br, J, organische Substanzen und Stickgas.

In diesen Analysen ist der alkalisch reagirende Bestandtheil als Magnesiumsalz und nicht als Natrium- und Calciumsalz berechnet; eine Abweichung von der bisherigen Annahme, welche experimentell auf den Nachweis gestützt wird, dafs sich das

(1) Zeitschr. anal. Chem. 27, 461.

betreffende Wasser genau wie eine künstlich dargestellte Lösung von Magnesiumsulfat in Magnesiumdicarbonat verhält. — Auch C. v. Hauer (1) untersucht *Ofener Bittersalzwässer* und zwar sechs nahe bei einander gelegene, aber in ihrem Gehalte sehr verschiedene Quellen und theilt folgende zwei Analysen als Beispiele für Maximum und Minimum mit :

1. Stefansquelle. — 2. Hildegardsquelle.

In 10000 Theilen :

$MgSO_4$	Na_2SO_4	$CaSO_4$	NaCl	Na_2CO_3
183,96	145,96	7,22	26,56	72,38
52,99	83,47	18,12	11,28	27,74

CaC_2O_5	MgC_2O_5	SiO_2	Summe	Spec. Gew.
—	—	0,21	436,24	1,0348
4,50	2,95	0,14	211,14	1,0160.

Aufserdem etwas freie Kohlensäure. — Temperatur 11 bis 13°.

Die Variabilität des Gehalts kommt nicht nur bei nahe bei einander liegenden Quellen vor, sondern auch bei einer und derselben in verschiedenen Jahreszeiten. Auch wurde durch controlirende Bestimmungen des spec. Gew. bewiesen, dafs wenigstens mitunter das nachströmende Wasser concentrirter ist, als dasjenige, welches längere Zeit stagnirt hat, während Ballo (siehe die übernächste Arbeit) als Regel das Umgekehrte angiebt. Die Quelle der Sulfate ist nach v. Hauer und C. M. Paul in den aus den Weitzner und Graner Gebirgen stammenden trachytischen Geröllen des Donau-Alluviums zu suchen. Eine Bestimmung der Wassermenge wurde an der Deakquelle vorgenommen und ergab 34 bis 40 hl pro Tag. — H. Vohl (2) analysirte das *Ofener Rakoczy-Bitterwasser*. Seiner eigenen, aus Mitte 1877 stammenden Analyse (Nr. 3) fügt Er noch zwei andere zum Beweis der grofsen Schwankungen im Gehalte bei : eine (Nr. 2) von Ch. R. C. Tichborn Anfangs 1877 und eine von J. Mólnar 1876 (Nr. 1). Das spec. Gew. bestimmte Er zu 1,04836 bei 19°.

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1878, 361. — (2) Ber. 1878, 1678.

In 10000 Theilen:

	1.	2.	3.
$MgSO_4$	238,9200	250,37	258,4480
Na_2SO_4	197,3110	208,28	211,9640
$CaSO_4$	63,1950	66,76	70,6600
Li_2SO_4	1,5320	2,07	1,9890
K_2SO_4	0,6340	0,67	0,9760
NaCl	21,6800	23,14	27,5300
NaBr	0,0760	0,074	0,0788
NaJ	—	—	0,0062
NaFl	—	Spur	Spur
Na_2CO_3	4,1060	4,34	0,2933
$CaCO_3$	6,6110	7,00	1,2246
$FeCO_3$	0,5090	0,589	0,4888
Al_2O_3	0,4840	0,27	0,3067 [1]
SiO_2	0,2600	0,516	0,5608
Am_2SO_4	—	0,708	—
H_2O u. Verlust	—	—	1,8408
Summe	535,3180	564,632	571,3670.

[1]) Phosphorsäurehaltig.

M. Ballo (1) bemerkt hierzu, daſs die Schwankungen im Gehalte der Bittersalzquellen (bei der gewöhnlich nur 3 bis 4 m betragenden Tiefe leicht erklärbare Erscheinungen) sich gewöhnlich in allmäliger Verarmung, nicht wie bei dem Rakoczybrunnen und den von v. Hauer analysirten Quellen in Steigerung der Gesammtmenge der Bestandtheile ausdrücken. Er selbst analysirt drei weitere Ofener Bitterwässer.

1. Von der *Feldhüter Weide*. — 2. u. 3. Von der *Kammerwalder Wiese*.

In 10000 Theilen:

	$CaSO_4$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	K_2SO_4	NaCl
1.	16,020	323,800	209,540	3,105	22,431
2.	17,978	187,700	287,813	2,663	16,050
3.	16,163	241,900	335,176		17,159

	Na_2CO_3	Al_2O_3[1])	SiO_2	Summe	X [2])	CO_2[3])	Spec. Gew.
1.	4,980	0,229	0,444	580,549	581,56	3,889	1,05362 bei 21°
2	?,078	0,089	0,286	515,651	519,04	1,358	1,04635 „ „
3.	Nicht bestimmt.						

[1]) Mit Phosphorsäure. — [2]) Direct bestimmt. — [3]) Halbgebunden und frei.

(1) Ber. 1878, 1902.

Derselbe (1) untersuchte ferner eine neu ergrabene *Therme* am Fuſse des *Blocksberges*, Südende *Ofens*, dem seit den ältesten Zeiten bekannten Quellencomplexe des Blocks-, Bruck- und Raitzenbades angehörig.

In 1000 Theilen :

K_2SO_4	Na_2SO_4	$CaSO_4$	$MgSO_4$	Na_2CO_3	Li_2CO_3
0,0728	0,2443	0,1192	0,1146	0,2184	0,0021
$CaCO_3$	$MgCl_2$	$MgBr_2$	MgJ_2	Al_2O_3 [1])	SiO_2
0,3668	0,2548	0,0016	0,000016	0,0017	0,0260

Summe	X [2])	CO_2 [3])	Spec. Gew.	Temp.
1,4218	1,424	0,9705	1,00153 bei 17,5°	30°.

[1]) Mit Phosphorsäure. — [2]) Direct bestimmt. — [3]) Halbgebunden und frei.

Auſserdem Spuren von $FeCO_3$ und organischer Substanz.

Trotz einem an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch giebt das Quellwasser keine Reaction auf diesen Körper.

A. v. Planta-Reichenau (2) liefert eine Reihe neuer Analysen *Graubündtener* Mineralquellen.

1. Sogenanntes natürliches Sodawasser (Salzbrunnen, Ulricusquelle) von *Passug*. — 2. Eisennatronsäuerling (Sauerbrunnen, Theophilsquelle) von *Passug*. — 3. Jodhaltige Donatusquelle von *Solis*. — 4. *Tiefenkastener* St. Petersquelle.

A. die kohlens. Salze als einfache Carbonate, B. als Dicarbonate gerechnet.

In 10000 Theilen :

A.

	1.	2.	3.	4.
Schwefels. Kalium	1,568	1,340	0,702	1,150
„ Natrium	0,862	1,970	20,400	22,862
„ Magnesium	—	—	—	2,145
„ Calcium	—	—	—	1,757
Salpeters. Natrium	0,040	0,007	0,067	0,023
Bors. Natrium	0,067	—	Spur	—
Chlorlithium	0,060	—	—	—
Chlornatrium	8,371	2,221	12,087	5,876
Bromnatrium	0,054	Spur	0,024	Spur
Jodnatrium	0,008	0,001	0,013	—
Summe	11,030	5,539	33,243	33,813

(1) Ber. 1878, 1900. — (2) Ber. 1878, 1793.

	1.	2.	3.	4.
Uebertrag	11,030	5,589	33,243	33,813
Kohlens. Natrium	37,946	13,513	2,089	—
„ Ammonium	0,147	0,004	0,003	0,012
„ Calcium	7,125	7,057	7,750	11,839
„ Magnesium	3,786	2,843	2,509	—
„ Strontium	—	0,002	0,004	0,003
„ Mangan	—	0,005	—	—
„ Eisen	0,073	0,101	0,137	0,212
Kieselsäure	0,190	0,114	0,149	0,378
Phosphors. Aluminium	0,074	—	0,068	0,013
Summe	60,376	29,178	45,952	46,270.

B.

	1.	2.	3.	4.
Schwefels. Kalium	1,568	1,340	0,702	1,150
„ Natrium	0,862	1,970	20,400	22,862
„ Magnesium	—	—	—	2,145
„ Calcium	—	—	—	1,757
Salpeters. Natrium	0,040	0,007	0,067	0,023
Bors. Natrium	0,067	—	Spur	—
Chlorlithium	0,060	—	—	—
Chlornatrium	8,371	2,221	12,037	5,876
Bromnatrium	0,054	Spur	0,024	Spur
Jodnatrium	0,008	0,001	0,013	—
Doppelt-kohlens. Natrium	53,697	19,122	2,956	—
„ Ammonium	0,214	0,006	0,004	0,017
„ Calcium	10,260	10,162	11,160	17,048
„ Magnesium	5,769	4,332	3,828	—
„ Strontium	—	0,003	0,005	0,004
„ Mangan	—	0,007	—	—
„ Eisen	0,107	0,139	0,189	0,292
Kieselsäure	0,190	0,114	0,149	0,378
Phosphors. Aluminium	0,074	—	0,068	0,013
Summe	81,341	39,424	51,597	51,565.
Freie u. halbgeb. Kohlensäure	39,347	31,810	13,006	16,801
Freie Kohlensäure	18,382	21,565	7,361	11,506
In ccm bei Quellentemperatur und Normaldruck:				
Freie u. halbgeb. Kohlensäure	20489,2	16491,1	6758,8	8790,0
Freie Kohlensäure	9545.1	11179,0	3825,2	6019,8
Temperatur	8,1°	7,5°	8,1°	10°
Spec. Gew.	1,0070	1,0036	1,0045	1,00453
bei Temperatur	11°	14°	14°	11°.

R. Meyer (1) untersuchte das Wasser des *Tenniger Bades* im Somvixer Tobel, einem Seitenthale des Vorderrheinthales, 1273 m über dem Meere.

A. direct gefunden, B. gruppirte Werthe.

In 10000 Theilen :

A.		B	
Na_2O	0,0847	NaCl	0,00816
K_2O	0,0582	K_2SO_4	0,09844
Am_2O	0,0287	Na_2SO_4	0,18421
CaO	8,8688	Am_2SO_4	0,06948
CaO [1])	7,6641	$CaSO_4$	18,56675
SrO	0,0957	$SrSO_4$	0,16965
MgO	1,1428	$MgSO_4$	8,42834
FeO	0,0016	$CaCO_3$	1,29236
Al_2O_3 u. P_2O_5	0,0008	$FeCO_3$	0,00259
SO_3	18,4728	Al_2O_3 u. P_2O_5	0,00076
Cl	0,0049	SiO_2	0,19803
SiO_2	0,1980		
CO_2 [2])	1,7182.		

1) Beim Kochen gelöst bleibend. — 2) Im Ganzen.

Organische Substanz in Alkohol löslich	0,00424	
„ „ „ Wasser u. Alkohol löslich	0,00697	1,11298.
„ „ „ Wasser löslich	0,10177	
Summe der festen Bestandtheile	25,18170.	
Direct bestimmt	25,1481.	

Kohlensäure, frei 0,57896 = 293,8 ccm bei 0° u. 760 mm

Kohlensäure, frei und halbgebunden 1,14858 = 582,8 „ „ „ „ „

Spuren von Mn, Pb, Cu, Zn (?), As, N_2O_5.

Spec. Gew. = 1,002522 bei 10,5°. — Temperatur der Quelle = 14,3° — Wassermenge = 175 l in der Minute.

Die Berücksichtigung des beim Kochen nicht fällbaren Kalkes führt zur Annahme von Natriumcarbonat, dessen Existenz neben in Wasser löslichen Erdmetallsalzen gewöhnlich geläugnet, von Meyer aber experimentell wahrscheinlich gemacht wird. Unter dieser Annahme corrigiren sich einige der unter B gegebenen Zahlen zu :

(1) Ber. 1878, 1521.

Na_2SO_4 = 0,13612
$CaSO_4$ = 13,61281
Na_2CO_3 = 0,03589
$CaCO_3$ = 1,25849.

Auffallend ist, dafs die eisenarme Quelle eine grofse Menge Ocker absetzt und ferner, dafs trotz dem hohen Gehalte an organischen Stoffen kein Schwefelwasserstoff nachweisbar ist. Da aber andere Beobachter hepatischen Geruch angeben, so ist Meyer geneigt, die Zusammensetzung der Quelle (auch im Eisengehalt) variabel anzunehmen.

E. Willm (1) analysirte das Mineralwasser von *Aix-les-Bains*, Savoyen. Die beiden dasselbe liefernden Quellen werden als Schwefel- und Alaunquelle bezeichnet, sind aber ihrer Zusammensetzung nach wenig von einander verschieden. Eingehende Experimente ergaben, dafs der Schwefel aufser als Sulfat und als Schwefelwasserstoff theilweise auch als unterschwefligs. Salz vorhanden sein müsse.

1. Schwefelquelle. — 2. Alaunquelle.

A. direct gefundene, B. gruppirte Analysenresultate.

g im l.

		1.	2.
Temperatur		43,5°	44,6°
H_2S		0,00337 bis 0,00418 2,28 ccm „ 2,7 ccm	0,00374 2,46 ccm
S als unterschwefligs. Salz		0,00384	0,00360
N		13,03 ccm	12,5 ccm
CO_2		0,09322 47,15 ccm	0,0882 44,59 ccm
Niederschlag nach dem Kochen	$CaCO_3$	0,1894	0,1623
	$MgCO_3$	0,0105	0,0176
	$FeCO_3$	0,0010	0,0008
	SiO_2	—	0,0175
	Summe	0,2009	0,1982.

Nach dem Kochen noch gelöst :

(1) Compt. rend. 86, 543; Bull. soc. chim. [2] 29, 291.

A.			B.		
	1.	2.		1.	2.
SiO_2	0,0479	0,0365	SiO_2	0,0479	0,0365
Cl	0,0179	0,0166	NaCl	0,0300	0,0274
SO_4	0,1508	0,1318	$CaSO_4$	0,0928	0,0781
PO_4	0,0040	Spur	$MgSO_4$	0,0735	0,0493
Ca	0,0280	0,0298	Na_2SO_4	0,0327[1])	0,0545[2])
Mg	0,0167	0,0104	$Al_2S_3O_{12}$	0,0081	0,0003
Na	0,0227	0,0284	$Ca_3P_2O_8$	0,0066	Spur
Al	0,0013	0,0000534			
Summe	0,2888	0,25305	Summe	0,2916	0,2461.

	1.	2.
Gesammtsumme der festen Bestandtheile	0,4925	0,4443
Direct bestimmt	0,4975	0,44525.

[1]) In Compt. rend. wird Na_2SO_4 = 0,0227 und daneben $Na_2S_2O_3$ = 0,0095 angegeben. — [2]) In Compt. rend. aufserdem noch $Na_2S_2O_3$ = 0,0089.

An Spuren wurden Lithium in Nr. 1. und 2., Jod in 2., undeutlich in 1. gefunden, ferner Kalium und Strontium in beiden zweifelhaft.

Die Quellen setzen einen an organischen Stoffen reichen Schleim, dem Baregin von Barèges vergleichbar, ab, dessen Aschenanalyse unter A gegeben ist, während B die Berechnung auf 100 Theile Trockensubstanz ist.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	PO_4	MgO	X[1])	Y[2])
1 (gef.).	37,41	4,87	10,00 [3])	34,31	1,65	Spur	11,76	—
2 (ber.).	20,20	2,63	5,40	18,53	0,89	Spur	6,35	46,00.

[1]) Nicht gewogene Substanzen : CO_2, SO_3, Cl u. s. w. — [2]) Organische Substanzen. — [3]) Nur annähernd bestimmt.

Im Wasser der Quelle von *Marlioz* (1 km von Aix entfernt) ist der Schwefel nicht als freier Schwefelwasserstoff, sondern als Schwefelnatrium enthalten. Die Analyse ergab :

$CaCO_3$	0,1912
$MgCO_3$	0,0011
Rückstand beim Kochen	0,1923.

A.		B.	
S	0,0168	$CaCO_3$	0,1912
SiO_2	0,0260	$MgCO_3$	0,0011
Al_2O_3 u. Fe_2O_3	0,0024	NaHS	0,0295
Na	0,0957	Na_2SO_4	0,2631
Ca	0,0178	$CaSO_4$	0,0605

	A.		B.
Mg	0,0168	$MgCO_3$	0,0640
J	0,0018	NaJ	0,0016
Cl	0,0478	SiO_2	0,0260
SO_4	0,2206	Al_2O_3	0,0024.

Gesammtrückstand 0,6869.
Temperatur d. Quelle 11°.

E. Willm (1) untersuchte ferner die Hauptquelle (Nr. 1) und die kleine Quelle (Nr. 2) von *Challes*, 6 km von Chambery, Savoyen, entfernt und beweist durch eine Reihe von Experimenten, daſs der Schwefel ausschlieſslich als HNaS im Wasser enthalten ist und die Entwickelung von Schwefelwasserstoff erst durch die Zersetzung der Dicarbonate eingeleitet wird. Die Analyse ergab an g im l :

		1.	2.
S		0,2054 bis 0,2127	0,00387
CO_2 während d. Kochens abgeschieden		0,0675	n. best.
N		24,8 ccm	„ „
Absatz beim Kochen	$CaCO_3$	0,0772	0,1325
	$MgCO_3$	0,0496	0,0206
	Summe	0,1268	0,1531.
Beim Kochen in Lösung bleibend	SiO_2	0,0227	0,0282 (SiO₂ + Al₂O₃)
	Al_2O_3	0,0059	
	HNaS	0,3591	0,0059
	Na_2CO_3	0,5952 [1])	0,1146 [2])
	Na_2SO_4	0,0688	0,1557
	NaCl	0,1554	0,0282
	NaJ	0,01285	0,0080
	NaBr	0,00376	—
	Summe	1,21851	0,3306.
Gesammtrückstand		1,34531	0,4837.

[1]) 0,9778 Dicarbonat entsprechend. — [2]) 0,1816 Dicarbonat entsprechend.

A. und G. de Negri (2) fanden im Wasser einer Quelle zu *Casteggio*, Provinz Cremona, Italien :

(1) Compt. rend. **86**, 618; Bull. soc. chim. [2] **29**, 297. — (2) Gazz. chim. ital. **8**, 120.

A. g im l, B. g im kg.

	A.	B.
Sauerstoff	0,008029	0,0079655
Stickstoff	0,026597	0,0263856
Chlornatrium	8,997944	8,9265317
Chlormagnesium	2,215240	2,1976587
Chlorcalcium	0,831236	0,8246389
Chlorkalium	0,293422	0,2910933
Chlorammonium	0,004029	0,0039970
Chlorlithium	0,002358	0,0023393
Chlorrubidium	Spur	Spur
Chlorcäsium	Spur	Spur
Brommagnesium	0,046637	0,0462669
Jodmagnesium	0,005325	0,0052827
Calciumdicarbonat	0,282857	0,2806121
Kohlens. Magnesium	0,065480	0,0649603
" Eisen	0,006293	0,0062430
" Mangan	0,000330	0,0003274
" Kobalt, Wismuth u. Zink	0,000379	0,0003760
Ammoniak	0,069779	0,0692252
Schwefels. Calcium	0,007493	0,0074335
" Baryum	0,000353	0,0003502
" Strontium	0,000280	0,0002778
Phosphors. Aluminium	0,000417	0,0004137
Siliciumdioxyd	0,031220	0,0309722
Organische Substanzen	1,218928	1,2092540
Wasser	993,885374	985,9973961
Summe	1008,000000	1000,0000000.

Spec. Gew. = 1,0079; Temperatur der Quelle in dem 11 m tiefen Quellenschachte 11,5° bei 10° Lufttemperatur.

Nach Volumina, auf 0° und 760 mm Druck reducirt, beträgt der

Sauerstoff 5,6 ccm im l = 5,55 im kg,
Stickstoff 21,2 ccm im l = 21,00 im kg.

A. Funaro (1) publicirt Analysen der *Mutterlauge* und des *Mutterlaugensalzes* der Saline von *Volterra*, Provinz Pisa, Italien.

1. Mutterlauge von 25° Baumé. — 2. Mutterlauge von 30° Baumé. — 3. Salz.

(1) Gazz. chim. ital. 8, 71.

	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	SO_3	Cl	J	Summe[1])
1.	124,500	21,616	2,240	18,015	0,200	12,174	186,050	0,012	364,807.

[1]) Nach Abzug einer dem Chlor äquivalenten Menge Sauerstoff (41,926) = 322,881. Hierzu 677,119 Wasser (aus der Differenz bestimmt); Gesammtsumme = 1000.

	NaCl	$MgCl_2$	Fe_2Cl_6	K_2SO_4	Na_2SO_4	$CaSO_4$	H_2O
2.	269,97	48,26	0,15	42,76	2,90	1,88	684,00.

Summe = 1000 (unbedeutende Differenz gegenüber den Einzelposten).

	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	SO_3	Cl	J	H_2O
3.	28,760	4,994	0,517	4,161	0,046	2,812	42,979	0,002	25,411.

Summe = 109,682, nach Abzug einer dem Chlor äquivalenten Menge Sauerstoff (9,685) = 99,997.

H. Jahn (1) analysirte die warmen Quellen der *Thermopylen*, Griechenland. Die Temperatur bestimmte Er zu 38,97 bis 40,95°.

In 10000 Theilen :

$CaSO_4$	KCl	NaCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$CaCO_3$
7,1485	2,2059	65,7250	8,7940	12,0230	7,9370

$MgCO_3$	FeS	SiO_2	Summe	X[1])
0,7265	0,0945	0,3500	104,9994	104,20.

[1]) Direct bestimmt.

Aufserdem 1,58594 g halbgebundene und 4,891 g = 2527,71 ccm (für Quellentemperatur und Tagesbarometerstand, 771,92 mm, berechnet) freie Kohlensäure, sowie 0,082099 g = 61,076 ccm Schwefelwasserstoff.

C. Meymott Tidy (2) veröffentlicht die Resultate der Controle der *Londoner* Trinkwässer in den Monaten December 1877, Januar, Februar, März, April, Mai, Juni, Juli, August, September, November 1878 (3). G. Bischof (4) erhebt Einwände gegen die bei der Analyse angewandte Methode der Stickstoffbestimmung. — A. J. Cownley (5) dehnte die Untersuchung der Londoner Wässer auf eine Reihe der Badewässer aus, indem Er die Verunreinigungen derselben durch Experimente, welche die Höhe des Einflusses der Benutzung durch Badende constatiren sollten, controlirte.

(1) Ber. 1878, 218. — (2) Chem. News 37, 58, 68, 154, 202, 286, 261; 38, 37, 72, 199, 221, 276. — (3) Vgl. JB. f. 1877, 1387. — (4) Chem. News 38, 181; vgl. diesen JB. S. 1260. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 9, 381.

Nach E. Wroblewsky (1) enthält eine bei *Ekaterinodar*, Kaukasus, entspringende Quelle:

In 1000 Theilen:

SiO_2	$CaCO_3$	$CaSO_4$	CaS	$Ca_3P_2O_8$	$BaSO_4$ $SrSO_4$
0,03190	0,33218	0,03688	0,18141	0,00507	0,00210
Al_2O_3	$FeCO_3$	$MgCl_2$	$MgSO_4$	$MgBr_2$	MgJ_2
0,02119	0,00651	0,60188	0,12321	0,07621	0,03054
NaCl	KCl	LiCl	H_2O	CO_2	Spec. Gew.
14,05291	0,18276	0,01433	0,05259	0,32579	1,0118 bei 16,5°.

O. Hehner (2) analysirte ein braungefärbtes Wasser, das aus einer 32 km von der *Capstadt* entfernten Quelle stammt und durch einen hohen Gehalt an freien Säuren ausgezeichnet ist:

In 100000 Theilen:

HCl[1])	N_2O_5 [1])	P_2O_5 [1])	SO_3 [1])	$FeSO_4$	$Fe_2S_3O_{12}$	$Al_2S_3O_{12}$
9,30	0,64	14,58	31,21	1029,46	218,20	525,19
$CaSO_4$	$MgSO_4$	$(NH_4)_2SO_4$	K_2SO_4	Na_2SO_4	Summe	Spec. Gew.
100,74	188,37	28,20	2,29	7,24	2155,42	1,0205 bei 15,5°.

[1]) Frei.

Meteoriten.

St. Meunier und G. Tissandier (3) wiesen die eigenthümlichen magnetischen *Kügelchen* (4), die Tissandier zuerst im Schnee und Regenwasserrückstand gefunden hatte und denen Er kosmischen Ursprung zuschreibt, in den Sedimenten mehrerer heutiger Meere, sowie in festen Sedimentgesteinen verschiedener Altersperioden nach.

(1) Bull. soc. chim. [2] **30**, 486; Ber. 1878, 1848 (Corresp.). — (2) Chem. News **38**, 249. — (3) Compt. rend. **86**, 450. — (4) Vgl. JB. f. 1876, 1310.

St. Meunier (1) stellte durch Einwirkung von Wasserstoff auf Gemenge der betreffenden Chlorüre *Eisennickellegirungen* dar, so namentlich Tänit (Fe_6Ni) in spiefsigen Krystallen, vermuthlich verzerrten Hexaëdern. Widmanstätten'sche Figuren erhielt Er durch Aetzung, wenn Er auf einer schon gebildeten Legirung durch Wiederholung des Experimentes eine zweite, etwas anders zusammengesetzte Legirung sich ablagern liefs. Wandte man Olivinfelskörner an, als Träger der sich niederschlagenden Legirungen, so resultirten die Ueberzüge und Cämentirungen des steinigen Materials durch Nickeleisen, wie sie den „Syssidères concrétionnées" (2) eigen sind.

A. Daubrée (3) legte der französischen Academie ein Ihm von E. Süfs übermitteltes Stück Kalkstein vor, welches oberflächliche Eindrücke den „*Fingereindrücken*" der Meteoriten vollkommen ähnlich aufwies. Das Stück entstammt einer Cementfabrik und die Eindrücke entstehen, wenn glühende Kalksteine rasch durch einen starken Strom kalter Luft abgekühlt werden. H. Hauenschild (4), der ursprüngliche Beobachter der Erscheinung, schildert sie ausführlich.

J. L. Smith (5) giebt weitere Details über Seinen *Daubréelith* (6), den Er im Meteoriten von Cohahuila in gröfseren Mengen sammeln konnte. Da das Mineral weder in Chlorwasserstoff, noch in Fluorwasserstoff, wohl aber in Salpetersäure löslich ist, so lassen sich die beiden ersteren benutzen, um dasselbe vom einschliefsenden Troïlit zu trennen. Es resultiren schwarze glänzende Schüppchen, die nach einer Richtung hin spaltbar zu sein scheinen, unmagnetisch, nach dem Glühen etwas magnetisch. In Salpetersäure löst sich die Substanz ohne Abscheidung von Schwefel, aber unter Zurücklassung von etwas Kohlenstoff. Smith giebt dem Daubréelith die dem Chromeisen unter den Oxyden

(1) Compt. rend. **87**, 855; vgl. diesen JB. unter „Südamerikanische Meteoriten". — (2) Vgl. JB. f. 1873, 1248. — (3) Compt. rend. **86**, 517. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1878, 172. — (5) Compt. rend. **87**, 338; Sill. Am. J. [3] **16**, 270; Ann. Chem. **194**, 304; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 79 u. 328. — (6) Vgl. JB. f. 1876, 1315.

entsprechende Formel $FeCr_2S_4$. Auch in den Meteoriten von Toluca, Sevier County (Tennessee) und Cranbourne (Australien) gelang es Daubréelith nachzuweisen.

A. Analyse. — B. auf 100 berechnet. — C. Werthe der Formel.

	S	Cr	Fe	Summe
A. (gef.)	42,69	35,91	20,10	98,70
B. (corr.)	43,26	36,38	20,36	100
C. (ber.)	44,29	36,33	19,38	100.

J. v. Schröckinger (1) erklärt eine von A. Pöllner als Meteoreisen analysirte Masse, die 1877 im Ziegenrücken-Walde bei *Elbogen*, Böhmen, gefunden worden war, für eine Eisensau. Die Schnittfläche zeigte die Structur von Eisendamast, während die chemische Analyse bei Abwesenheit von Nickel und Kobalt 2,7 Proc. Graphit, 1,5 Proc. Zinn, 0,9 in heißer Salzsäure unlösliches und 94,9 Proc. lösliches Eisen ergeben hatte.

G. Tschermak (2) berichtet über einen Meteoritenfall, der sich bei *Tieschitz*, 42 km ostnordöstlich von Brünn, am 15. Juli 1878 2 Uhr 45 Min. Nachmittags ereignete. Der Stein, 28 kg schwer, wurde noch warm aus dem Ackerboden, in welchen er 0,5 m tief eingeschlagen hatte, entnommen, ist mit einer schwarzen Rinde bedeckt, auf der Brustseite mit feinen radialen Erhabenheiten, auf der Rückenseite mit starken Runzeln, besonders am Rande mit sog. Fingereindrücken. Seine Form ist die einer schiefen vierseitigen Pyramide von 30 cm Höhe und 26 cm Breite. In aschgrauer Grundmasse liegen kleine Kügelchen und Splitter. Die ersteren zeigen bald Eindrücke, bald Auswüchse, einige auch concentrische Structur, Beobachtungen, welche Tschermak veranlassen, Seine frühere Ansicht (3), wonach solche Kügelchen Zerreibungsproducte schon erkalteten vulcanischen Materials seien, fallen zu lassen und sie vielmehr für durch Zerstäubung entstandene Tropfen einer vulcanischen

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1878, 360. — (2) Zwei Separatabdrücke aus Wiener Acad. Ber. — (3) Vgl. JB. f. 1875, 1307.

Schmelze zu erklären. An mineralischen Bestandtheilen lassen sich im Meteoriten Olivin (öfter in Krystallen), Bronzit (sammt den Uebergängen zum Enstatit), Augit, Magnetkies und Nickeleisen nachweisen; Feldspath ist, wenn überhaupt vertreten, nur in minimaler Menge vorhanden. Die von J. Habermann ausgeführte Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O
40,28	1,98	19,48	0,82	20,55	1,54	1,53

P_2O_5	S	Fe	Ni	Summe	Spec. Gew.
0,22	1,65	10,26	1,31	99,02	3,59.

E. Cohen (1) untersuchte den am 31. März 1875 zu *Zsadány*, Temesvar Comitat, Banat, gefallenen Meteoriten. Auf optischem und chemischem Wege ergaben sich als mineralische Bestandtheile : Olivin, Bronzit, Enstatit, Hypersthen (?), Troïlit und Nickeleisen. — Auch V. Wartha (2) publicirt eine Mittheilung über den Zsadányer Meteoriten. Derselbe ist äufserlich rauh, grau gefärbt, leicht zerreiblich. Auf der frischen Oberfläche erkennt man aufser Eisen Troïlit, weifse Krystalle und schwarze Oktaëder. Die letzteren lassen sich bei Anwendung von Flufssäure isoliren und erweisen sich als Picotit, den Wartha auch im Steine von Knyahinya auffand. Eine besondere Probe (Zusammenreiben mit Kaliumdisulfat) ergab, dafs der Schwefel sowohl im Zsadányer als im Knyahinyaer Steine als Troïlit und nicht als Eisenkies enthalten ist. Behufs der Untersuchung etwa eingeschlossener Gase schmolz man den Stein in eine am Ende zu einem Capillarröhrchen ausgezogene Glasröhre ein, erhitzte und pumpte mit einer Geifsler'schen Pumpe aus. Das Gasspectrum wurde durch Ueberspringen elektrischer Funken im Capillarröhrchen hergestellt, lieferte aber nur eine schwache Wasserstoffreaction. Zur einleitenden mechanischen Analyse des Steins bediente sich Wartha folgender Methode : der Stein wurde gepulvert, mit Alkohol geschlämmt, die eisenhaltigen Partieen mit einem magnetischen Federmesser ausgezogen, unter Alkohol

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 747. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 17, 431.

wiederholt gepulvert und so von noch anhängenden mineralischen Bestandtheilen befreit. Hierbei unterlag das Eisen der sonst rasch eintretenden Oxydation nicht.

S. M. Losanitch (1) analysirte Meteorsteine, die am 13. October 1877 Nachmittags gegen 2 Uhr vor vielen Augenzeugen bei *Sokol-Banja*, Kreis Alexinatz (Aleksinač), Serbien, als Resultate der Explosion einer leuchtenden Kugel niederfielen. Die Steine, 10 an der Zahl, von denen einer 38 kg, zwei 16 kg, sämmtliche etwa 80 kg wogen, vertheilten sich auf einer Fläche, deren Längsachse, nach Nordsüd orientirt, etwa 12 km, auf 2 km Breite betrug. Das schwerste Stück war 1 m tief in die Erde eingeschlagen. L. Kleritj glaubt den Höhepunkt des Meteoriten im Momente der Explosion auf 7 km berechnen zu können. Alle Steine besitzen eine 0,5 mm dicke Kruste mit unregelmäfsigen Vertiefungen. Im Innern bestehen sie aus braunen und gelben Kügelchen, durch eine aschgraue Masse cämentirt. Die Masse enthält 3,7 bis 3,8 Proc. Eisen neben 96,3 bis 96,2 Proc. Silicat und etwas Schwefeleisen. Eine Analyse des isolirten Eisens ergab 78,13 Proc. Fe, 21,70 Proc. Ni und 0,17 Proc. Cu, die des Schwefeleisens 63,84 Proc. Fe (FeS erfordert 63,64 Proc. Fe). Zur Gesammtanalyse wurde die Schmelzrinde abgetrennt, das Eisen aber nicht erst ausgezogen.

A. in Salzsäure zersetzlich, nach drei Bestimmungen 60,50; 61,44; 61,79 Proc.; B. unzersetzlich.

	SiO_2	FeO	MgO	MnO	Na_2O	K_2O	Fe	Ni	FeS	$FeCr_2O_4$
A.	32,24	28,41	30,58	0,20	0,48	0,09	0,70	0,17	6,78	—
B.	56,66	23,55	20,84	0,008	—	—	—	—	—	0,11

Summen: A. = 99,55; B. = 101,168. — Spur von Phosphor.

Auch E. Döll (2) bespricht diesen Fall an der Hand ausführlicher Berichte von Augenzeugen und instructiver Kartenskizzen. Er macht auf die eigenthümliche Structur einer Stelle des Ihm vorliegenden Steines aufmerksam: die braunen Kügelchen werden von der hier sandig erscheinenden grauen

(1) Ber. 1878, 96. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1877, 283.

Masse mehrmals schalenförmig umgeben, also eine den Pisolithen sehr ähnliche Structur. Ferner weist Er darauf hin, daſs sich dieser Fall einer Nordsüdzone anschlieſst, welche schon zahlreiche Meteorsteine geliefert hat, und giebt folgende Uebersicht :

Ort :	Fallzeit :	Länge östl. von Greenwich :
Sokol-Banja	1877, Oct. 13.	20°53′
Kaba	1857, April 15.	21°16′
Kakowa	1858, Mai 19.	21°38′
Knyahinya	1866, Juni 9.	22°30′
Ohaba	1857, Oct. 10.	23°50′
Borkut	1852, Oct. 13.	24°17′
Mezö-Madaras	1852, Sept. 4.	24°19′
Lenarto	1815 gefunden	21°40′
Pultusk	1868, Juni 30.	21°23′
Oesel	1855, Mai 13.	22°30′
Bialystock	1827, Oct. 5.	23°10′
Larissa	1827, Juni 7.	22°35′
Widdin	?	22°25′
Seres	1818, Juni.	23°25′.

R. Prendel (1) untersuchte einen Meteorstein, der mit vielen anderen am 7. Juni 1876 bei *Vavilovka*, Gouv. Cherson, Ruſsland, niedergefallen war. Eine schwarze Schmelzrinde umschlieſst das graue, mit eckigen Flecken übersäete Innere, in welchem sich von metallischen Substanzen Nickeleisen und Magnetkies nachweisen lassen. Die Analyse ergab :

SiO_2	MgO	Al_2O_3	CaO	X [1])	Fe_2O_3	Y [2])	Ni	Summe
53,81	18,54	8,75	2,07	1,14	9,41	5,26	0,70	99,68.

[1]) Alkalien. — [2]) Magnetkies.

Spec. Gew. = 3,51.

M. Hiriakoff und Inostrantzeff (2) berichten über einen zu *Berdjansk* im Taurischen Gouvernement aufgefundenen Meteoriten im Gewichte von 2,256 kg, der neben Nickeleisen nur eingesprengten Olivin und Troïlit erkennen läſst. Beim Anätzen entstehen keine Figuren, sondern eine schwammige

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 868. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 653.

Structur, vielleicht durch Zersetzung eingeschlossener Olivinkörner. Das spec. Gewicht wurde zu 6,63 bestimmt.

G. Tschermak (1) erhielt zwei Steinfragmente zur Untersuchung, welche von dem von H. Abich (2) früher berichteten Meteorsteinfall bei *Grosnaja* am Terek, Kaukasus, herrührten. Es zerplatzte damals, am 28. Juni 1861, ein Meteor und lieferte „viele“ Stücke, welche aber mit Ausnahme eines einzigen angeblich in den Terek fielen. Der allein aufgefundene Stein war in schiefer Richtung 0,5 m tief in den Boden eingedrungen und wurde noch heifs ausgegraben. Seine Form war die eines grofsen Hagelkorns von 16 zu 15 zu 10 cm, sein Gewicht 61620 Gran = 3826 g. Zur Untersuchung lagen zwei Fragmente des Steins zu 1970 und 1482 g vor, das eine in Folge von Reinigungsversuchen stark oxydirt. In einer sehr zerklüfteten schwarzgrauen Grundmasse liegen rundliche, selten eckige Einschlüsse. An Mineralien sind nachweisbar : Olivin, Bronzit, beziehungsweise Enstatit (zähe Kügelchen, mitunter blafs umrandet, bildend), Augit, Magnetkies, wenig Eisen, während die auch im Dünnschliff dunkel bleibende Grundmasse durch die auf chemischem Wege gefundene kohlige Substanz gefärbt sein dürfte. Die von Plohn ausgeführte Analyse ergab :

A. oxydirtes Stück ; B. frisches ; C. berechneter Gesammtgehalt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	C	H	X[1])
A.	34,02	3,46	4,78	29,07	3,24	23,72	0,30	0,63	0,68	0,17	—
B.	—	—	—	—	—	—	—	—	0,96	—	2,15[2])
C.	33,78	3,44	—	28,86	3,22	23,55	0,30	0,63	0,68	0,17	5,37.

[1]) In B. Schwefel, in C. Magnetkies. — [2]) Eine Controlbestimmung ergab 2,11 Proc.

Summen : A. = 100,07 ; C. = 100.

Für die Berechnung wurde angenommen, dafs das Eisenoxyd in A wesentlich von oxydirtem Magnetkies herrühre; vielleicht ist aber auch etwas gediegenes Eisen anzunehmen, wie denn auch mehr Eisenoxydul vorhanden ist, als die nachweisbaren

(1) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 153; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 863. — (2) Vgl. JB. f. 1862, 852.

Mineralien verlangen. Die Alkalien sind wohl auf geringe Mengen Feldspath zu beziehen. Das spec. Gew. wurde an einem Stücke zu 3,45, an grobem Pulver zu 3,55 bestimmt.

J. W. Mallet (1) beschreibt ein Meteoreisen, das seit Jahren theils dem Mauerwerk einer Scheune eingefügt gewesen war, theils als Ambos gedient hatte, bis es in die Hände eines Sachverständigen gerieth. Dem Aeufseren und der chemischen Beschaffenheit nach gehört es als viertes Exemplar zu den drei von Mallet (2) aus *Augusta County*, Virginien, seiner Zeit beschriebenen Meteoreisen. Es stimmt damit auch der Umstand, dafs ein Sklave von dem Grundstück, auf welchem damals die drei Massen gefunden wurden, auch dieses Stück zuerst zum Verkaufe angeboten und als dieses Angebot ohne Resultat blieb, als werthlos weggeworfen hat. Das Eisen ist sehr homogen, nur von Schreibersit durchzogen und mit einigen Troïlitflecken versehen. Es wiegt 68,950 kg und ist 45,7 zu 20,3 zu 29,2 cm grofs (die Abhandlung ist von einer Abbildung begleitet). Die Widmanstätten'schen Figuren erscheinen beim Anätzen in seltener Schönheit. Eine von J. R. Santos ausgeführte Analyse ergab :

Fe	Ni	Co	Cu	P	S	C	SiO_2	Summe
91,489	7,559	0,608	0,021	0,068	0,018	0,142	0,108	99,963.

Spur von Sn und Cl, letzteres als $FeCl_2$.

J. L. Smith (3) hält das Eisen von *Ovifak* (4) für terrestrisch und zwar für ein secundäres Product, durch die reducirenden Einwirkungen von Lignit und anderen organischen Stoffen auf den Eisengehalt des eruptirenden Basaltes entstanden. Aus Daubrée's (5) Referat über Smith' Arbeit entnehmen wir die Notiz, dafs Smith in dem graphitischen Gemengtheil des Eisens *Korund* und *Spinell* nachwies.

(1) Sill. Am. J. [3] **15**, 337. — (2) Vgl. JB. f. 1871, 1242. — (3) Compt. rend. **87**, 674. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 1396; f. 1876, 1318; f. 1874, 1346; f. 1873, 1252; f. 1871, 1240. — (5) Compt rend. **87**, 911.

St. Meunier (1) erhielt eine dem Eisen von *Santa Catharina* (2) vollkommen gleiche Breccie, als Er über rothglühendes Eisen Schwefelwasserstoff leitete. Kleinere Eisenstückchen erwiesen sich nach dem Experiment verkittet durch Schwefeleisen und nach der Art der Verknüpfung dem genannten Meteoreisen vollkommen gleich. — Auch Daubrée (3) widmet diesem Eisen noch eine Notiz, indem Er die zahlreichen Klüfte hervorhebt, welche die Masse durchziehen und die nicht immer durch verkittendes Material erfüllt sind, sondern häufig das Eisen zu einem Haufwerk polyëdrischer Fragmente machen. So bestand eine Masse von 23 kg Gewicht aus 1350 einzelnen Stückchen.

(1) Compt. rend. **86**, 948. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 1898. — (3) Compt. rend. **86**, 1433.



Autorenregister.

Nachträge.

Sachregister.

	bedeutet	Aequivalent.	Nachw.	bedeutet	Nachweisung.
l.	"	Analyse.	Prüf.	"	Prüfung.
'.	"	Anwendung.	Pseudom.	"	Pseudomorphose.
nw.	"	Atomwärme.	Scheid.	"	Scheidung.
.	"	Bestimmung.	Schmelzp.	"	Schmelzpunkt.
ındth.	"	Bestandtheil.	Siedep.	"	Siedepunkt.
.	"	Bildung.	Spannkr.	"	Spannkraft.
l.	"	chemisch.	sp. G.	"	specifisches Gewicht.
t.	"	Constitution.	sp. V.	"	specifisches Volum.
pfd.	"	Dampfdichte.	sp. W.	"	specifische Wärme.
l.	"	Darstellung.	therm.	"	thermisch.
	"	Eigenschaften.	Umwandl.	"	Umwandlung.
r.	"	Einwirkung.	Untersch.	"	Unterscheidung.
	"	Erfindung.	Unters.	"	Untersuchung.
.	"	Erkennung.	Verb.	"	Verbindung.
p.	"	Erstarrungspunkt.	Verh.	"	Verhalten.
g.	"	Gewinnung.	volumetr.	"	volumetrisch.
tallf.	"	Krystallform.	Vork.	"	Vorkommen.
Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Wirk.	"	Wirkung.
Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.	Zers.	"	Zersetzung.
.	"	Löslichkeit.	Zus.	"	Zusammensetzung.

einzeln aufgezählten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders, die Haloïdverbindungen organischer Radicale bei letzteren.

Bei den Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro-, Amidosubstitutionsproducten siehe auch Mono- oder Di- oder u. s. w. -chlor-, -brom- u. s. w. substitutionsproducte. Statt Orthochlor-, Metachlor-, Parachlor- w. derivate siehe Mono-, Di- u. s. w. derivate (Ortho-, Meta- und Paraderivate sind durch die kleinen esetzten resp. Buchstaben (o-), (m-), (p-) angedeutet. In der Reihenfolge der Substitutionsproducte hlor- vor brom-, brom- vor jod-, jod- vor nitro-, nitro- vor amido- gestellt, so dafs z. B. zu suchen Dinitrochlorbenzol bei Monochlordinitrobenzol; Nitrometabromnitrobenzol bei Monobromdinitrobenzol w.

Druck von Wilhelm Keller in Gieſsen.

